N° d'ordre : 83
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir

le titre de docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : *SCIENCES*

par

ANDRÉ GISLON

Ingénieur-chimiste E. C. M.

Ire Thèse : Contribution à l'étude des Sels complexes hétérogènes.

IIème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1 Juin 1931, devant la Commission d'examen

MM. L. HACKSPILL..... *Président.*

ROMANN.....
HUGEL..... *Examinateurs.*

LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

33-35, RUE RACHAIS

1931

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES SELS COMPLEXES HÉTÉROGÈNES

N° d'ordre : 83
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir

le titre de docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : *SCIENCES*

par

ANDRÉ GISLON

Ingénieur-chimiste E. C. M.

Ire Thèse : Contribution à l'étude des Sels complexes hétérogènes.

IIème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1 Juin 1931, devant la Commission d'examen

MM. L. HACKSPILL.... *Président.*

ROMANN..... } *Examinateurs.*
HUGEL.....

LYON
IMPRIMERIES RÉUNIES
33-35, RUE RACHAIS

1931

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. E. ROTHÉ, professeur de Physique du Globe.

Doyens honoraires

MM. E BATAILLON, P.-Th. MULLER.

Professeurs honoraires

MM. H. VILLAT, GIGNOUX, FRÉCHET, GAULT.

Professeurs

MM. G. VALIRON, *Analyse supérieure.*
P. WEISS, *Physique générale.*
H. OLLIVIER, *Physique générale.*
L. HACKSPILL, *Chimie minérale.*
E. TOPSENT, *Zoologie et anatomie comparée.*
C. HOUARD, *Botanique.*
E. TERROINE, *Physiologie générale.*
J. DE LAPPARENT, *Pétrographie.*
E. CHATTON, *Biologie générale.*
R. THIRY, *Mécanique.*
G. CERF, *Calcul différentiel et intégral.*
G. DUBOIS, *Géologie et paléontologie.*
G. RIBAUD, *Physique expérimentale.*
P. FLAMANT, *Mathématiques générales.*
E. CORNEC, *Chimie générale.*
P. DE BEAUCHAMP, *Biologie générale.*
L. BOUNOURE, *Zoologie.*
G. FOËX, *Physique générale.*
H. CHERMEZON, *Botanique.*
G. REMPP, *Physique du Globe.*
R. ROMANN, *Chimie, physique et électrochimie.*
N..., *Chimie organique.*
N..., *Astronomie.*

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. J. LAGARDE, *Botanique.*
Ch. STAEHLING, *Chimie appliquée.*
J. LACOSTE, *Physique du Globe.*
G. HUGEL, *Chimie du pétrole.*
H. WEISS, *Physico-chimie du pétrole.*
H. MILLOUX, *Mathématiques.*
A. ROUSSEL, *Mathématiques générales.*
P. SOLEILLET, *Physique mathématique.*
M. FAILLEBIN, *Chimie appliquée.*
R. BONNET, *Physique et chimie biologiques.*
G. MIGNONAC, *Chimie organique.*
N..., *Minéralogie.*

Secrétaire

M. G. CUVIER.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MON PÈRE

A MA MÈRE

Humble témoignage de ma
profonde reconnaissance.

A Monsieur le Professeur A. PERRET

Ce travail a été effectué au Laboratoire de l'Ecole de Chimie de la Ville de Mulhouse, au cours des années 1928 et 1929, sous la direction de M. le Professeur PERRET. Nous lui renouvelons ici l'assurance d'une profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il nous a toujours prodigués. Nos remerciements vont aussi à M. BATTEGAY, Directeur de l'Ecole, dont la grande bienveillance à notre égard a toujours facilité notre tâche, et à tous nos anciens Maîtres pour l'intérêt qu'ils n'ont cessé de nous témoigner.

A. G.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548008_0047

INTRODUCTION

D'après les théories de Werner, les sels complexes sont constitués par un atome métallique central autour duquel se groupent des molécules coordonnées ou molécules de première zone, en nombre entier, constant et bien déterminé pour chaque atome. Ce nombre, appelé indice de coordination, est 6 dans le cas des complexes du fer qui nous intéresseront particulièrement au cours de cette étude. Dans une seconde zone, extérieure à la sphère sur laquelle sont situées les molécules coordonnées, gravitent d'autres atomes, cations ou anions, reliés à l'atome central par des liaisons dont la fragilité se manifeste par la dissociation électrolytique et que l'on nomme liaisons ioniques.

Le prototype de ces complexes est le ferrocyanure de sodium que nous écrivons :

$$Na^4\,[Fe^{II}(CN)^6]''''$$

mettant entre crochets le noyau du complexe, constitué par l'atome de fer bivalent et les 6 groupements coordonnés CN, et, à l'extérieur, les 4 atomes de sodium soumis aux liaisons ioniques. Un tel complexe où les 6 groupes coordonnés sont identiques est un complexe homogène. Si, au contraire, ils sont de nature différente, le complexe est dit hétérogène; c'est le cas du nitroprussiate de sodium qui peut être obtenu à partir du ferro-

cyanure par un traitement à l'acide nitrique étendu en chauffant au bain-marie (1). En effet, de cette façon on substitue une molécule d'oxyde azotique à un anion CN' et on forme un complexe dérivé du fer trivalent dont l'atome central est entouré de 5 CN et de 1 NO que l'on représente d'après Hofmann (2) par la formule :

1) $Na^2[Fe^{III}(CN)^5NO]$

Cette substance, appelée ordinairement nitroprussiate, mais qu'il convient mieux de nommer nitroso-ferri-pentacyanure de sodium, est le prototype des sels complexes hétérogènes que nous étudierons afin de préciser la nature des liaisons des différents groupes du noyau à l'atome central.

Hofmann publiait en 1900 un résumé de ses travaux antérieurs par lesquels il établissait, en effet, que le nitroprussiate peut être la substance-mère d'un grand nombre de sels complexes hétérogènes qui en dérivent par substitution de l'oxyde azotique NO par différents groupements ou molécules tels que NH^3, H^2O, $SO^{3''}$, CN', etc...

Le nitroso-ferri-pentacyanure de sodium (form. 1) se transforme en solution alcaline, en nitro-ferro-pentacyanure de sodium :

2) $Na^4[Fe^{II}(CN)^5NO^2]$

par oxydation interne qui transforme NO en NO^2 alors que le fer trivalent est réduit en fer bivalent (3). Cette réaction fut étudiée plus récemment par Cambi et

---

(1) Moissan. Chimie Minérale, IV, 426.
Hyde. J. Am. Soc. 19, 23, 24 (1896). — C.-1897, II-909.

(2) Hofmann. Zeits. Anorg. Chem. 11, 279 (1895).

(3) Hofmann. Loc. cit., 279-Ann. 312, 3 (1900).

Szegö (1) qui ont établi que la réaction est réversible et peut être représentée par l'équation :

$$[Fe^{III}(CN)^5NO]'' + 2\ OH' \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)^5NO^2]'''' + H^2O$$

Ce nitro-ferro-pentacyanure de sodium est d'ailleurs moins stable que le nitroso-ferri-pentacyanure de sodium et, à la longue, en solution aqueuse, le groupe NO^2 sort du complexe où il est remplacé par H^2O; il se forme de cette façon l'aquo-ferro-pentacyanure de sodium $Na^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O]$ en même temps que du nitrite. D'autre part, ce nitro-ferro-pentacyanure de sodium s'oxyde par le permanganate et donne le nitro-ferri-pentacyanure de sodium (2)

3) $Na^3[Fe^{III}(CN)^5NO^2]$

Les substances 1) et 2), sous l'action d'agents de réduction tels que la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, les aldéhydes ou les cétones, aussi bien que sous l'action d'agents oxydants tels que les hypobromites, l'oxyde de plomb ou l'eau oxygénée, se transforment en aquo-ferro-pentacyanure de sodium, appelé plus brièvement aquoprussiate, auquel l'analyse permet de donner la formule (3)

4) $Na^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O]$

C'est une substance jaune qu'on sépare du nitroprussiate par précipitation dans l'alcool ; elle est soluble dans l'eau; par oxydation avec l'acide nitreux, l'eau de brome ou le nitrite en solution faiblement acide, on obtient une solution violette due à la formation d'aquo-ferri-pentacyanure de sodium (4).

(1) Cambi et Szegö. Atti. R. Accad. Lincei Roma. — Rend. (6), 5, 737, 40 (1928).

(2) Hofmann. Ann. 312, 9 (1900).

(3) Hofmann. Loc cit. 12.

(4) Hofmann. Loc. cit. 18.

5) $Na^2[Fe^{III}(CN)^5H^2O]$

substance qu'on peut également précipiter par l'alcool et isoler sous forme d'une poudre cristalline violette.

Ce même produit a pu être également obtenu par Cambi (1) en chlorant le ferricyanure.

D'autre part Baudisch (2), Tarugi (3), Rossi (4) ont montré que la décomposition photochimique du ferrocyanure conduit finalement à la formation d'aquoprussiate $Na^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O]$.

Toutes ces substances traitées par l'ammoniaque concentrée conduisent au même produit : l'amino-ferro-pentacyanure de sodium ou aminoprussiate (5)

6) $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NH^3]$

qui s'oxyde facilement en amino-ferri-pentacyanure de sodium (6)

7) $Na^2[Fe^{III}(CN)^5NH^3]$

D'ailleurs, dans cette molécule le composant NH^3 n'est pas solidement lié à l'atome central; en effet, l'aminoprussiate traité par la soude caustique diluée et bouillante donne quantitativement l'ammoniac du complexe. Traité par l'acide acétique à 30 %, il donne rapidement de l'acétate d'ammonium et de l'aquoprussiate. Le nitrite en solution d'acide acétique à 30 % donne lente-

(1) Cambi. Gazz. Chim. Ital., 41-1-157 (1911). — C. 1911-1-1816.
(2) Baudisch. B. 54, 413 (1920). — Loc. cit. 55, 2698 (1921).
(3) Tarugi. Gazz. Chim. Ital. 55, 951 (1925). — C-1926, 11-389.
(4) Rossi. Gazz. Chim. Ital. 55, 876 (1925). — C-1926, 11-390.
(5) Hofmann. Ann. 312, 12 (1900). — Zeits. anorg. Chem. 10, 265 (1895). — 12, 157 (1896).
(6) Hofmann Zeits. Anorg. Chem. 12, 157 (1896).

Note. — On obtient, de cette façon, non pas le sel de sodium, mais plutôt l'amino-ferro-pentacyanure d'ammonium ; nous verrons par la suite que nous avons pu établir une méthode de préparation de l'amino-prussiate de sodium par réduction électrolytique du nitroprussiate.

ment la coloration violette caractéristique de l'aquo-ferri-pentacyanure de sodium. En solution alcaline, on peut transformer l'aminoprussiate en nitro-ferro-pentacyanure de sodium, en le traitant à 30-40° par du nitrite. Enfin l'hypobromite donne lieu à une oxydation de $Fe^{\cdot\cdot}$ en $Fe^{\cdots}$ et de NH^3 en NO (1); nous reviendrons plus loin sur cette réaction.

Si l'on traite les substances 1 et 2 par un arsénite en solution alcaline, on obtient facilement l'arsénio-ferro-pentacyanure de sodium (2).

8) $Na^4[Fe^{II}(CN)^5AsO^2]$

De même le bisulfite, agissant en solution alcaline sur le nitroprussiate ou l'aminoprussiate, donne le sulfito-ferro-pentacyanure de sodium (3)

9) $Na^5[Fe^{II}(CN)^5SO^3]$

substance jaune bien cristallisée qui, traitée par l'acide nitreux, redonne le nitroprussiate (le nitrite en solution alcaline la laisse inchangée); l'eau de brome ou le permanganate oxydent le suffite en sulfate, mais ceci entraîne une altération profonde du complexe dans lequel SO^3 est remplacé par H^2O, ce qui donne l'aquo-prussiate.

Hofmann signale encore que l'on peut revenir de ces complexes au ferrocyanure, par un traitement au cyanure de sodium, ce qui donne (4)

10) $Na^4[Fe^{II}(CN)^6]$

Peu de temps après la publication des travaux d'Hof-

(1) Hofmann. Ann. 312, 21 (1900).
(2) Hofmann. Loc. cit. 4.
(3) Hofmann. Loc. cit. 26.
(4) Hofmann. Loc. cit. 4.

mann, Muller retirait des masses d'épuration du gaz d'éclairage un nouveau complexe hétérogène qu'il représenta par la formule (1) :

11) $K^3[Fe^{II}(CN)^5CO]$

et que nous appellerons : Carbonyl-ferro-pentacyanure de potassium.

Il montra également qu'on peut préparer ce même composé en traitant le ferri ou le ferrocyanure de potassium en solution aqueuse par l'oxyde de carbone en tube scellé à 130° pendant 80 heures (2). Le carbonyle formé peut être séparé du ferrocyanure par la solubilité de son sel de plomb dans l'acide acétique.

Manchot et Woringer (3) montrèrent plus tard que l'aminoprussiate en solution aqueuse absorbe également l'oxyde de carbone et forme le carbonyl-ferro-pentacyanure décrit par Muller.

Dans une même étude ces auteurs montrèrent que l'oxyde azotique NO du nitroprussiate peut encore être remplacé par des groupes acylaminés formant ainsi des monométhyl-, diméthyl-, monoéthyl-, diéthyl-amino-ferro-pentacyanure de sodium :

$Na^3[Fe^{II}(CN)^5NH^2CH^3]$, $Na^3\left[Fe^{II}(CN)^5NH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right]$ etc...

il suffit pour cela de traiter l'aminoprussiate par une amine primaire ou secondaire (4). L'obtention de ces

(1) Muller. Ann. Chim. (6), 17, 94 (1887). — Bul. (2), 47, 955 (1887). — CR. 104, 992 (1887).

(2) Muller. Bul (3) 29, 24 (1903). — Loc. cit 21, 472. — CR. 126, 1421 (1898).

(3) Manchot. B. 45, 111, 2869 (1912).

Nota. — Muller, Manchot et Woringer ont toujours échoué dans leurs essais de préparation d'un carbonyl-ferri-pentacyanure.

(4) Manchot et Woringer. B. 46, 11, 3514 (1913).

produits, dont la constitution est parfaitement établie par l'analyse, montre que les amines agissent bien comme substituants sur le nitroprussiate et non comme réducteurs comme l'avait cru Hofmann (1). Cette substitution est difficile avec les amines tertiaires et n'est plus possible avec les amines aromatiques: aniline, toluidine, xylidine.

De tous ces travaux, il ressort que l'un des six groupes du complexe hétérogène est particulièrement labile et donne lieu à des réactions de substitution extrêmement variées. On pourrait donc s'attendre à ce qu'un complexe hétérogène tel que le nitroprussiate soit instable, un des composants du noyau pouvant en sortir facilement et rompre ainsi l'équilibre de l'édifice. Or, différentes études que nous allons résumer brièvement, montrent qu'il n'en est rien et qu'il faut déjà soumettre le nitroprussiate à des traitements très énergiques pour le décomposer.

Dès 1884, Etard et Bémont étudièrent la stabilité du nitroprussiate à la chaleur (2). Ils constatèrent qu'à 440° le nitroprussiate se décompose en donnant un produit couleur chamois auquel ils attribuèrent la formule

12) $Na^2[Fe^{II}(CN)^4]$

admettant ainsi l'existence d'un ferro-tétracyanure. Les gaz dégagés au cours de cette décomposition étant constitués d'oxyde azotique, de cyanogène et d'azote (celui-ci provenant de la réaction de NO sur $(CN)^2$ à la température à laquelle on opère) les auteurs ont représenté la réaction par l'équation :

(1) Hofmann. Zeits. Anorg. Chem. 10, 262 (1895).
(2) Etard et Bémont. CR. 99, 1024 (1884).

$2\,Na^2[Fe^{II}(CN)^5NO] = 2\,Na^2Fe^{II}(CN)^4 + 2\,NO + (CN)^2$

D'autre part, Bhaduri faisait en 1913 une étude assez générale de la décomposition du nitroprussiate par divers agents (1) et constatait que l'acide sulfurique concentré agit à chaud pour donner de l'oxyde azotique, de l'oxyde de carbone, des traces d'acide cyanhydrique, d'anhydride sulfureux, en même temps que du sulfate d'ammonium et du sulfate de fer. D'après cet auteur, les réducteurs en solution alcaline donnent de l'ammoniac et du ferrocyanure ; les réducteurs en solution neutre (couple zinc-cuivre) donnent de l'azote; les réducteurs en solution acide conduisent à des produits bleus (bleus de Prusse) avec formation de sels d'ammonium et d'acide cyanhydrique. Il constate d'autre part que le permanganate ne réagit sur le nitroprussiate ni en solution neutre, ni en solution alcaline ou acide. Au contraire, l'alcool en solution sulfurique est oxydé en aldéhyde par le fer trivalent, en même temps qu'il se forme de l'acide cyanhydrique HCN, du sulfate d'ammonium, du ferrocyanure et de l'acétonitrile CH^3CN. Il soutient enfin que, par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, il obtient une substance blanche décomposable par l'eau avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation de bleu de Prusse.

De ces travaux, il ressort avant tout que le nitroprussiate est relativement stable et qu'il faut l'action d'agents énergiques pour le dégrader. Ceci implique une liaison assez forte de l'oxyde azotique à l'atome central, et l'on peut espérer le faire participer à des réactions sans

(1) Bhaduri. Zeits. Anorg. Chem. 84, 95 (1913). — C. (1914), I-767.

rompre sa liaison de coordination. En fait, on ne trouve dans la littérature que de rares exemples de ces sortes de réactions, encore sont-elles d'un ordre si compliqué que l'interprétation qu'on en donne est souvent discutable.

Nous citerons dans cet ordre d'idées les travaux d'Hofmann qui étudia l'action des sulfures sur le nitroprussiate, action qui se manifeste comme on le sait, par une coloration violette intense (1). Il constata que le nitroprussiate en solution aqueuse donne également avec la thiourée une coloration bleue qui, par action de la soude caustique, donne une substance rouge; on la sépare de l'aquoprussiate qui se forme à côté en précipitant celui-ci dans l'alcool méthylique ; la solution alcoolique traitée par l'éther donne alors un composé rouge carmin dont la constitution est représentée par la formule (2)

13) $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NOSCNH—NH^2]$

soit encore :

13a)

Venditori, qui étudia la réaction de l'acide sulfhydrique sur le nitroprussiate (3) après Roussin (4) et Pawel (5) n'a isolé, à côté de ferrocyanure, qu'un ferrosulfure soluble $Na\,[Fe^4(NO)^7S^3]$ et un produit jaune insoluble qui se colore en bleu à l'air en abandonnant du soufre et dont la constitution n'a pu être établie.

(1) Hofmann. Zeits. Anorg. Chem. 12, 163 (1896).
(2) Hofmann. Ann. 312, 28 (1900).
(3) Venditori. C. (1913), I-1501. — Atti. R. Accad. Lincei Roma (5), 22, I-162 (1913).
(4) Roussin. Ann. Ch. Phy. (3) 52, 285.
(5) Pawel. B. 5, 2.600 (1872).

Par contre, Scagliarini et Pratesi (1) ont pu isoler par précipitation par l'alcool méthylique absolu le composé violet obtenu par action du sulfure de sodium sur le nitroprussiate et ils lui assignent la formule :

14) $$Na^4\left[Fe^{II}(CN)^5N\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right]$$

Tarugi montra que le sulfocyanure réagit aussi avec le nitroprussiate en donnant un composé bleu, insoluble dans l'alcool méthylique, de formule : (2)

15) $$Na^2\left[Fe^{III}(CN)^5N\begin{matrix}OH\\SCN\end{matrix}\right]$$

La solution alcoolique de ce produit donne, par évaporation dans le vide, une substance verte qui dériverait de la précédente par perte d'une molécule d'eau entre deux molécules et serait représentée par le schéma :

15*a*) $$\left[Na^2Fe(CN)^5—N\begin{matrix}O\\SCN\quad NCS\end{matrix}N—(CN)^5Fe\,Na^2\right]$$

En dernier lieu, citons les travaux de Cambi (3) qui essaya d'isoler le produit violet obtenu en traitant les cétones par le nitroprussiate et la soude caustique (réaction de Legal); pour cela, il opéra en milieu d'alcool méthylique absolu en remplaçant la soude par l'alcoolate de sodium; il employa successivement l'acétophénone, l'acétobromophénone et l'acétylacétone et obtint dans tous ces cas des produits cristallisés qu'il représente par formule générale :

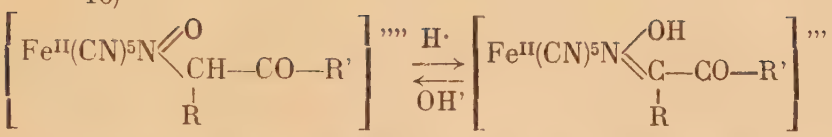
---

(1) Scagliarini et Pratesi. — Atti. R. Accad. Lincei Roma (6), p. 75, 81 (1928). — C. (1929), I-737.

(2) Tarugi. Annali. Chim. Appl. 16, 407 (1926). — C. (1927), I-1430.

(3) Cambi. Atti. R. Accad. Lincei. Roma (5), 22, I-376 (1913). — C. (1913), I-1756.

16)



En fait, la seule réaction simple portant nettement sur le groupement NO est la transformation du nitroso-ferri-pentacyanure en nitro-ferro-pentacyanure de sodium (1), réaction citée précédemment.

Il est vrai que d'autres essais furent faits dans le but de transformer le nitroprussiate par la seule altération de NO. Nous trouvons avant tout des essais de réduction de Weith (2) qui observa que l'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide chlorhydrique n'altère pas le nitroprussiate, alors que l'amalgame de sodium entraîne, en solution aqueuse, une forte altération du produit, altération qui se manifeste d'abord par une coloration rouge foncée dûe au nitro-ferro-pentacyanure, puis par une précipitation d'hydroxyde de fer, ce qui indique que la décomposition est à attribuer à la concentration croissante d'alcali dans la solution.

Par contre, Hofmann (3), reprenant les travaux de Weith, a pu obtenir de l'amino-ferro-pentacyanure mélangé d'aquoprussiate par réduction du nitroprussiate à l'aide de l'amalgame de sodium. Il caractérise ce produit par l'analyse et l'identifie avec le produit obtenu par action de l'ammoniac gazeux sur une solution froide de nitroprussiate.

L'obtention d'aquoprussiate montre que la réaction

(1) Hofmann. Ann. 312, 3 (1900).
(2) Weith. Ann. 147, 314 (1898).
(3) Hofmann. Zeits. Anorg. Chem. 10, 262 (1895).

ne s'effectue pas seulement dans le sens de la transformation du nitro en aminoprussiate, mais qu'elle est encore souvent accompagnée d'une altération profonde de la molécule.

Plus récemment, Gall et Manchot (1) tentèrent d'appliquer au nitroprussiate une méthode d'hydrogénation catalytique à l'aide du platine. Ils observèrent la réduction de Fe^{III} en Fe^{II}, mais ne purent pas mettre en évidence une altération du groupement NO. La technique employée ne permet pas de réduire NO en NH^3 comme on aurait pu le supposer.

De l'ensemble des observations faites jusqu'ici par les différents auteurs qui ont contribué à l'étude du nitroprussiate et de ses réactions, il ressort que l'oxyde azotique lié coordinativement, bien que susceptible d'être facilement déplacé par d'autres molécules, est néanmoins solidement lié à l'atome central du complexe pour former un ensemble stable et pour pouvoir entrer en réaction sans que la structure de la molécule en soit profondément altérée.

Nous nous sommes proposé de caractériser l'aptitude réactionnelle de l'oxyde azotique lié coordinativement en la comparant à celle que présentent les combinaisons oxygénées de l'azote, soit minérales, soit organiques. Dans la première partie de notre travail, nous avons cherché à établir une méthode de réduction ménagée qui nous permît de passer progressivement du nitro à l'aminoprussiate en passant par les degrés d'oxydations intermédiaires. La réduction électrolytique nous

(1) Gall et Manchot. B. 58, 482 (1925).

a donné un moyen simple d'arriver à ce résultat avec de bons rendements, comme nous l'exposerons en discutant les particularités du mode opératoire et en montrant que, dans des conditions bien déterminées, cette méthode nous permet d'obtenir de l'aquoprussiate. La formation de ce dernier s'effectue d'ailleurs avec une facilité telle que l'on peut recommander ce procédé pour sa préparation.

Ensuite, nous avons tenté de préciser l'action des réducteurs tels que l'hydrazine et la phénylhydrazine sur le nitroprussiate. Nous savons par les travaux de Biesalski et Hauser (1) que l'on peut obtenir un composé de substitution, et par ceux d'Hofmann, que l'on obtient pour finir de l'aquoprussiate. Ray ayant établi d'autre part une méthode de dosage des ferricyanures basée sur l'oxydation de l'hydrazine en azote (2), nous avons tenté son application dans le cas du nitroprussiate. On pouvait attendre que le pouvoir oxydant du fer trivalent et celui de l'oxyde azotique se manifestent simultanément. Nous montrerons par la suite ce qu'il faut en penser.

Nous avons encore voulu préciser le mécanisme des substitutions de la molécule NO du nitroprussiate et, reprenant les travaux de Manchot et Woringer, nous avons tenté de la remplacer dans le noyau du complexe par l'hexaméthylènetétramine. Nous avons constaté qu'on obtient, par action du nitroprussiate sur cette base, un sel bien cristallisé mais qui contient encore la molécule du nitroprussiate inchangée à côté d'hexaméthylènetétramine. Une telle combinaison avait déjà été

(1) Biesalski et Hauser. Zeits. Anorg. Chem. 74, 384 (1912).
(2) Ray et Sen. Zeits. Anorg. Chem. 76, 380 (1912).

signalée par Ray et Sarkar (1) qui lui attribuaient la formule $Na^2[Fe(CN)^5NO]\ 1\ C^6H^{12}N^4\ 11\ H^2O$; nous avons été amené à modifier cette formule en apportant quelques précisions aux méthodes analytiques et en faisant une étude de la conductibilité électrique de ce nouveau sel. Cette observation nous a conduit à étudier la possibilité qu'ont les complexes homogènes de former ces complexes de second ordre avec l'hexaméthylènetétramine et nous avons examiné à ce point de vue le comportement des ferri- et ferrocyanures de sodium, de potassium, de lithium et d'ammonium afin d'établir le rôle du cation dans la possibilité de fixation de la base.

Avant d'apporter quelques précisions aux idées que l'on a sur la structure des sels complexes hétérogènes, nous avons voulu nous faire une idée personnelle de la solidité de ces édifices moléculaires et nous avons repris les travaux de Bhaduri relatifs à l'action de l'acide sulfurique concentré sur le nitroprussiate et ceux d'Etard et Bémont sur sa décomposition thermique.

Nous avons déjà signalé que ces auteurs admettaient l'existence d'un ferrotétracyanure $Na^2[Fe^{II}(CN)^4]$ résultant d'une transformation se produisant à 440° et susceptible d'être représentée par l'équation :

$$2\ Na^2Fe(CN)^5NO = 2\ Na^2Fe(CN)^4 + (CN)^2 + 2\ NO$$

et l'analyse du produit résiduaire leur permettait en effet cette conclusion (2). Toutefois, il est un peu surprenant qu'un tel complexe pût exister et résister à des températures de l'ordre de 440° quand on voit avec quelle facilité les complexes hétérogènes pentacyanés se trans-

(1) Ray et Sarkar. J. Ch. Soc. 119, 392 (1921).
(2) Etard et Bémont. CR. 99, 1024 (1884).

forment, en se décomposant, en ferrocyanure, c'est-à-dire en un complexe homogène hexacyané; nous avons donné un exemple frappant de ceci lorsqu'au cours de la réduction électrolytique du nitroprussiate nous avons montré qu'à température élevée on n'obtient que le ferrocyanure et que l'aminoprussiate est lui-même susceptible de donner du ferrocyanure par une décomposition que provoquent les élévations de température résultant de précipitations répétées dans l'alcool. Or, si le tétracyanure avait une telle stabilité, on serait en droit de supposer qu'il puisse se former par décomposition des complexes hétérogènes pentacyanés. Le problème de l'existence d'un ferro-tétracyanure a d'ailleurs une importance théorique plus grande si l'on se reporte aux travaux de Magnus (1) et de Van Arckel et de Boer (2) qu'une étude mathématique sur laquelle nous ne voulons pas insister, amène à conclure que les complexes de métaux bivalents doivent être tétra-coordonnés; si cela est vrai dans le cas des complexes de nickel et de cobalt qui en solution existent sous la forme $K^2[Co(CN)^4]$ et $K^2[Ni(CN)^4]$; on ne peut guère, par l'expérience courante, admettre que cela soit encore vrai dans le cas des complexes du fer bivalent dont le ferrocyanure est le type considéré comme le plus stable et qui correspond indubitablement à la formule hexacoordonnée $Na^4Fe(CN)^6$. Il est clair qu'un ferro-tétracyanure entrerait parfaitement dans le cadre de cette théorie et serait un argument sérieux en sa faveur.

(1) Magnus. Zeits. Anorg. Chem. 124, 289 (1922).

(2) Van Arckel et de Boer. Proc. Royal Acad. Amsterdam 31, 900 (1928). — Physica 8, 145 (1928).

Pour essayer de trancher la question, nous avons cherché quelques preuves expérimentales permettant l'argumentation dans un sens ou dans l'autre et, reprenant les travaux d'Etard et Bémont, nous avons étudié la décomposition thermique du nitroprussiate et nous exposerons les résultats de cette étude dans le cinquième chapitre de notre ouvrage.

Le travail de Bhaduri (1), relatif à l'action de l'acide sulfurique concentré sur le nitroprussiate, laissait entrevoir la possibilité de formation de complexes cyanés dégradés contenant vraisemblablement deux molécules gazeuses liées par coordination, l'oxyde azotique et l'oxyde de carbone. C'est la raison pour laquelle nous avons repris quelques-uns des points de ce mémoire.

Dans cette dernière partie de notre étude, nous avons acquis la certitude que des complexes hétérogènes, tels que le nitroprussiate, ont une stabilité relativement grande et qui n'est pas sans surprendre à première vue et ceci nous a amené à penser qu'il serait peut-être possible de faire la synthèse de tels composés par substitution d'un des éléments d'un complexe homogène. Manchot avait montré que le ferrocyanure n'absorbe pas l'oxyde azotique (2) et aucun autre auteur n'avait signalé de réaction de substitution qui permît de passer du ferrocyanure par exemple au nitroprussiate ou à tout autre complexe hétérogène. Nous avons tenté de telles réactions et nous avons étudié spécialement la formation de nitroprussiate par action du chlorure de nitrosyle sur le ferrocyanure et celle du carbonyl-ferro-

(1) Bhaduri. Zeits. Anorg. Chem. 84, 95 (1913).
(2) Manchot. B. 39, 3510 (1906).

pentacyanure par action du phosgène sur le ferrocyanure.

Tous les résultats nouveaux acquis au cours de ce travail nous ont permis d'apporter quelques précisions sur la structure des sels complexes hétérogènes. Nous les résumerons dans un dernier chapitre de conclusion où nous discuterons en outre les formules de Friedel et Denigès, formules inspirées du schéma de Kékulé et des représentations organiques.

Il convient enfin de signaler que l'on ne trouve nulle part la description d'une méthode simple de dosage du nitroprussiate. Nous avons été amené, dès le début de nos recherches, à établir un mode opératoire permettant de doser le nitroprussiate à côté des ferro et ferricyanures, de l'amino et de l'aquoprussiate et c'est l'exposé de ces méthodes analytiques qui fera l'objet de notre premier chapitre.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES ANALYTIQUES

Au cours de notre étude, et pour caractériser les produits rencontrés, il était nécessaire de déterminer la valence de l'atome de fer du complexe et la présence des substituants NO^2, NO, NH^3 et H^2O. L'identification de ces produits se fait très facilement en utilisant les réactions de coloration décrites par Hofmann (1), que nous grouperons et résumerons ici.

1° La valence du fer se détermine par la réaction que donnent les sels ferriques ou ferreux et le sulfate de cuivre. Le chlorure ferrique donne en solution légèrement acide une coloration ou un précipité bleu avec les composés ferrocyanés (Fe^{II}); il ne donne qu'une coloration verdâtre avec les composés ferricyanés (Fe^{III}). Au contraire, le sel de Mohr ne donne rien avec les complexes du fer bivalent, mais donne un précipité bleu avec ceux du fer trivalent.

Le sulfate de cuivre donne un précipité rouge brun avec les complexes ferrocyanés et un précipité blanc avec les complexes ferricyanés.

2° Les complexes renfermant les groupements NO ou NO^2, tels que le nitro-ferro-pentacyanure $Na^4\,[Fe^{II}(CN)^5NO^2]$, le nitroso-ferro-pentacyanure $Na^3\,[Fe^{II}(CN)^5NO]$ ou le nitroso-ferri-pentacyanure

(1) Hofmann. Ann. 312, I (1900).

Na^2 $[Fe^{III}(CN)^5NO]$ donnent avec le sulfure de sodium une coloration violet rouge intense.

3° L'eau de brome donne avec l'aquoprussiate Na^3 $[Fe^{II}(CN)^5H^2O]$ une coloration violette due à la formation d'aquo-ferri-pentacyanure Na^2 $[Fe^{III}(CN)^5H^2O]$. Ce même composé violet peut être obtenu par oxydation de l'aquoprussiate par le nitrite en solution acétique. En solution neutre ou alcaline, le nitrite transforme lentement l'aquoprussiate en nitroprussiate que l'on peut identifier par sa réaction avec l'anion S".

4° L'aminoprussiate se distingue par le fait qu'avec l'eau de brome il ne donne qu'une coloration rouge très faible; par contre, il est oxydé par l'hypobromite en nitroprussiate que l'on identifie par sa réaction au sulfure.

L'aminoprussiate traité par le nitrite et l'acide acétique dilué ne donne qu'une coloration bleue très faible, ce qui le distingue de l'aquoprussiate. Mais, traité par l'acide acétique à 30 %, il donne de l'acétate de sodium et de l'aquoprussiate qu'on peut caractériser après dix minutes par ses réactions avec le brome ou le nitrite.

5° Tous ces sels donnent un précipité blanc verdâtre avec le nitrate d'argent, mais aucun de ces produits ne le réduit en solution ammoniacale.

Dosage du Nitroprussiate.

Le principe de la méthode nous est indiqué par Weith (1) qui étudia après Playfair (2) l'action de la

(1) Weith. Ann. 147, 314 (1868).

(2) Playfair. Ann. 74, 317 (1850).

soude caustique sur le nitroprussiate; il observe la formation de ferrocyanure, de nitrite et d'hydroxyde ferrique, et constate, en outre, qu'il n'y a dégagement ni d'oxyde d'azote, ni d'ammoniac, ni d'azote libre, c'est-à-dire que tout NO se retrouve sous forme de nitrite :

$$6\ Na^2Fe(CN)^5NO + 14\ Na\ OH =$$
$$5\ Na^4Fe(CN)^6 + Fe(OH)^2 + 6\ Na\ NO^2 + 6\ H^2O$$

A la suite de ces observations Weith établit une méthode de dosage du nitroprussiate qui consiste à décomposer celui-ci par ébullition avec la soude caustique, à réduire ensuite par le zinc le nitrite formé, en ammoniaque que l'on dose par distillation et absorption dans l'acide sulfurique titré. Cette méthode lui donne du reste des résultats erronés; il indique en effet

$$\%\ N\ H^3\ trouvé = 4,81$$

or % N H^3 théorique correspondant à $Na^2\ [Fe(CN)^5NO]\ 2\ H^2O = 5,70$, et ceci le conduisit à réfuter la formule $Na^2Fe(CN)^5NO$, donnée par Playfair, Kyd et Gerhart, pour admettre la formule

$$\left\{\begin{array}{l}[(CN)^6Fe^{II}]^5 \\ Na^3Fe^{III}(NO)^5\end{array}\right. \qquad 10\ H^2O$$

Nous avons tenté de mettre cette méthode de dosage au point et nous l'avons modifiée de la façon suivante :

Un poids connu de produit à analyser est traité en solution aqueuse à l'ébullition dans un ballon de 500-700 cc par la soude caustique à 10 % et quelques grammes d'alliage de Dewarda. On distille l'ammoniac formé et on le recueille dans un volume connu d'acide chlorhydrique ($HCl\ \frac{n}{10}$); le titrage de l'excès d'acide (titrage que l'on fait par $NaOH\ \frac{n}{10}$ avec le méthylorange comme

indicateur) permet de déterminer la quantité d'ammoniac, d'où l'on déduit la quantité de NO, et par suite la proportion de nitroprussiate dans le produit analysé.

Toutefois, pour avoir une précision suffisante, nous avons dû remplacer la boule de Kjeldahl que l'on place ordinairement sur les ballons de distillation dans les dosages d'ammoniac (Fig. 1), par une colonne à billes (Fig. 2), le premier dispositif ne permettant pas une rectification suffisante des vapeurs; celles-ci entraî-

Fig. 1

Fig. 2.

nent alors de la soude, ce qui conduit à des résultats trop forts, comme nous avons pu l'observer au cours des essais que nous allons résumer.

Pour établir cette méthode, nous soumettons à l'analyse du nitroprussiate recristallisé $Na^2\,[Fe^{III}(CN)^5]\,2\,H^2O$ que nous traitons comme il a été dit. L'analyse de ce produit pur nous donne les résultats suivants :

Premier cas. — On emploie uniquement la boule Kjeldahl pour retenir NaOH.

Poids de substance	Vol. HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	% Nitro-prussiate	Erreur relative
0,4148 gr.	15,61 cc	112 %	+ 12 %
0,9629	39,50	122,5	+ 22,5
0,4238	16,98	120	+ 20

Deuxième cas. — On remplace la boule Kjeldahl par la colonne à billes :

Poids de substance	Vol. HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	% Nitro-prussiate	Erreur relative
0,7560 gr.	23,15 cc	91,2 %	— 8,8 %
0,1878	6,74	107,0	+ 7,0
0,7285	24,30	100,0	0
0,660	22.10	98,9	— 1.1

Nous avons encore vérifié l'avantage de la colonne à rectifier sur la simple boule Kjeldahl en soumettant à la distillation pendant cinq heures de la soude à 10 % avec ou sans alliage de Dewarda avec l'un et l'autre des dispositifs. Nous obtenons en effet dans ces différents cas les résultats que l'on trouvera condensés dans le tableau ci-dessous :

	NaOH 10 % sans alliage	NaOH 10 % avec alliage
Vol. HCl $\frac{n}{10}$ absorbé (avec boule Kjeldahl)	0,17 cc	0,66 cc
	—	0,48
— — (avec colonne à billes)	0,05 cc	0,07
	—	0,04

L'utilité de la colonne à billes est donc évidente surtout lorsqu'on opère en présence d'alliage de Dewarda;

ceci s'explique par le fait que, dans ce cas, la réaction est plus vive et que les bulles d'hydrogène qui se dégagent facilitent l'entraînement de soude.

Pour utiliser cette méthode analytique dans tous les cas, il fallait encore établir que la présence de complexes ferricyanés n'amène pas des perturbations par oxydation en azote de l'ammoniac formé. C'est ce que nous avons fait dans les essais suivants où l'on analyse un mélange, à proportions connues, de nitroprussiate et de ferricyanure de potassium.

Poids de Nitroprussiate	Poids de Ferricyanure	Vol. HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	% Nitroprussiate trouvé	% Nitroprussiate théorique	Erreur relative
0,5982 gr.	0,2466 gr.	20,0 cc	70,8 %	71,0 %	— 0,28 %
0,4456	0,6284	14,9	41,0	41,3	— 0,72
0,2474	0,1922	8,35	56,8	56,3	+ 0,99

De ces essais, il ressort que l'on peut appliquer notre méthode dans tous les cas et obtenir des résultats exacts à $\pm$ 1 % près.

Cette méthode présente, par ailleurs, un intérêt particulier puisqu'elle met en évidence un comportement différent de l'anion CN' suivant qu'il se trouve sous forme de cyanure alcalin ou sous forme de complexe. Fischer, en effet (1), a établi que le cyanure de potassium est saponifié par la soude à l'ébullition avec formation d'ammoniac.

Nous avons nous-même vérifié ce point et obtenu les résultats suivants en traitant un poids connu de cyanure

(1) Fischer. B. 31, 3276 (1898).

alcalin par la soude à 10 % à l'ébullition et en dosant l'ammoniac distillé en un temps variable :

Poids de K CN	Vol. H Cl $\frac{n}{10}$ absorbé	Temps	°/₀ NH^3
0,8279 gr.	14,4 cc	4 heures	2,98 °/₀
0,3856	22,8	9 heures	10,05

Or l'anion CN' engagé dans un complexe n'est pas saponifié et ne donne pas lieu à la formation d'ammoniac comme nous avons pu l'établir en traitant, dans les mêmes conditions que précédemment, du ferro et du ferricyanure de potassium.

	Poids de substance	Temps	Vol. HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	°/₀ NH^3
$Na^4Fe(CN)^6$	0,6886	5 H.	0,03 cc	= 0
	0,4975	»	0,04	0
$K^3Fe(CN)^6$	0,4620	6 H.	0,00	0

Ces deux expériences sont encore décisives quant à l'exactitude que permet d'obtenir notre méthode de dosage dans les déterminations que nous nous proposons de faire par la suite. Du reste, pour compléter cette recherche et généraliser l'emploi de la méthode précédente, nous avons encore établi une technique qui permet le dosage d'un mélange de nitro et d'aminoprussiate comme nous l'exposerons au paragraphe suivant.

Analyse d'un mélange de Nitro et d'Aminoprussiate.

Si, dans un mélange, on a simultanément du nitro- et de l'aminoprussiate, on opère comme suit : on dis-

tille le produit avec de la soude à 10 % sans ajouter de réducteur; on dose ainsi tout l'ammoniac de l'aminoprussiate. On laisse alors refroidir, on ajoute de l'alliage de Dewarda et l'on poursuit la distillation; l'ammoniac titré ainsi permet de déterminer la teneur en nitroprussiate.

Autre méthode de dosage du Nitroprussiate.

Weith, dans le rapport que nous avons déjà mentionné, donne le principe d'une autre méthode de dosage de l'oxyde azotique du nitroprussiate. Si l'on traite ce dernier par la potasse on obtient, comme nous l'avons dit, du nitrite, de l'hydroxyde de fer et du ferrocyanure. Weith précipitait alors le ferrocyanure par le nitrate d'argent et, dans la solution filtrée, dosait le nitrite par le permanganate. Cette méthode lui donna également des résultats erronés; il obtient en effet 8,80 % de NO au lieu de 10,1, chiffre correspondant à la formule $Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ H^2O$; le fait qu'ils sont trop faibles montre qu'une partie du nitrite a disparu et il semble normal d'admettre qu'il s'est réoxydé par l'action des gaz dissous ou transformé en nitrate par suite d'une ébullition prolongée. Du reste, cette méthode est d'une application désagréable du fait qu'il est difficile de séparer le ferrocyanure d'argent, lequel filtre mal; aussi nous avons préféré éliminer le ferrocyanure d'une autre façon. On sait qu'il est décomposé par l'oxyde de mercure avec formation de cyanure mercurique et d'hydroxyde de fer (1)

$$K^4Fe(CN)^6 + 3\ HgO + 3\ H^2O = Fe(OH)^2 + 3\ Hg(CN)^2 + 4\ K\ OH$$

(1) Treadwell. Traité Chimie Analytique I, 347.

de sorte que, si l'on traite le nitroprussiate par la soude ou la potasse et l'oxyde de mercure, on obtient finalement un précipité d'hydroxyde de fer, de cyanure de mercure et d'oxyde de mercure en excès, alors que la solution renferme tout l'oxyde azotique sous forme de nitrite. Les deux transformations simultanées peuvent se représenter par les équations :

$$6\,Na^2[Fe(CN)^5NO] + 14\,NaOH =$$
$$5\,Na^4[Fe(CN)^6] + Fe(OH)^2 + 6\,Na\,NO^2 + 6\,H^2O$$
$$Na^4[Fe(CN)^6] + 3\,HgO + 3\,H^2O =$$
$$Fe(OH)^2 + 3\,Hg(CN)^2 + 4\,Na\,OH$$

Nous avons pu baser sur ce principe un mode opératoire qui conduit à des résultats satisfaisants.

On traite le produit à analyser par l'oxyde jaune de mercure en solution alcaline (alcalinité normale) à l'ébullition en présence d'un gaz inerte (hydrogène ou azote), on ajoute encore du sulfate manganeux dont le pouvoir réducteur empêche l'oxydation du nitrite par les gaz dissous. L'ébullition ne doit pas être prolongée au delà de 15 à 20 minutes. On laisse alors refroidir en maintenant le courant de gaz inerte pendant toute la période de refroidissement. Lorsque la solution est amenée à température ordinaire, on fait passer un courant d'air qui transforme $Mn(OH)^2$ en manganite insoluble (1). On dilue à 500 cc, on laisse sédimenter le précipité et, dans la solution claire, on titre le nitrite par le permanganate d'après la méthode habituelle qui consiste à ajouter la solution à doser dans un volume

(1) Note. — La formation de manganite présente, en outre, l'avantage de faciliter la précipitation et la décantation de la liqueur.

connu de permanganate $\frac{n}{10}$ acidifié par l'acide sulfurique, jusqu'à décoloration.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus dans une série de nos essais et montre que cette méthode peut également donner des résultats exacts à ± 1 % près :

Poids de substance	Dissout dans	Vol. $KMnO^4$ $\frac{n}{10}$ employé	Vol. Sol. employé
0,8257 gr.	500 cc	3 × 0,947 cc	26 cc
1,6620	500	5 × 0,947	21,3
0,9550	500	5 × 0,947	38,0
1,6620	500	5 × 0,947	21,1

% N trouvé	% N théorique	Différence	Erreur relative
4,69 %	4,69 %	0	0
4,65	4,69	— 0,04	— 0,85
4,57	4,69	— 0,12	— 2,56
4,72	4,69	+ 0,03	+ 0,6

Toutefois, dans la suite de nos travaux, nous nous sommes tenu à l'emploi de la première méthode décrite qui, par la simplicité de sa technique et par sa généralité, est d'une application facile et sûre qu'on peut recommander.

Essais de dosage gazométrique du Nitroprussiate.

Biesalsky et Hauser (1) montrèrent que l'on peut, par action de l'hydrazine et de la phénylhydrazine sur le nitroprussiate à basse température, obtenir des produits

(1) Biesalsky et Hauser. Zeits. Anorg. Ch. 74, 384 (1912).

de substitution accompagnés de dégagement d'azote où l'oxyde azotique est remplacé par la base. Mais Hofmann avait déjà montré que, même à froid, on obtient de l'aquo-ferro-pentacyanure avec dégagement d'azote, ce qui implique une oxydation de l'hydrazine par le nitroprussiate. Hofmann (1) et Ray et Sen (2) établirent une méthode de dosage gazométrique du ferricyanure basée sur l'oxydation en azote de l'hydrazine ou de la phénylhydrazine par le fer trivalent, conformément aux équations :

$$NH^2 — NH^2 + 4\ K^3[Fe^{III}(CN)^6 + 4\ KOH =$$
$$4\ K^4[Fe^{II}(CN)^6] + 4\ H^2O + N^2$$
$$C^6H^5NH — NH^2 + 2\ K^3[Fe^{III}(CN)^6] + 2\ KOH =$$
$$2\ K^4[Fe^{II}(CN)^6] + 2\ H^2O + C^6H^6 + N^2$$

En nous basant sur les faits observés par Hofmann, nous avons espéré établir une méthode analogue pour le dosage du nitroprussiate. On pouvait attendre que l'oxyde azotique et le fer trivalent agissent simultanément comme oxydants suivant les équations :

$$3\ NH^2 — NH^2 + 4\ Na^2[Fe^{III}(CN)^5NO] + 4\ NaOH =$$
$$4\ Na^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O] + 5\ N^2 + 4\ H^2O$$
$$3\ C^6H^5NH — NH^2 + 2\ Na^2[Fe^{III}(CN)^5NO] + 2\ NaOH =$$
$$2\ Na^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O] + 4\ N^2 + 2\ H^2O + 3\ C^6H^6$$

En tout premier lieu, nous avons vérifié les résultats de Ray et Sen et nous avons pu nous rendre compte que la température a, dans cette réaction d'oxydation, un rôle important; si, en effet, à température ordinaire la réaction marche dans le sens indiqué par Ray avec formation d'un volume d'azote correspondant au pouvoir

(1) Hofmann. Ann. 312, 12 (1900).
(2) Ray et Sen. Zeits. Anorg. Ch. 76, 380 (1912).

oxydant du fer trivalent, il en est tout autrement à température élevée. Nous opérons en introduisant dans un nitromètre 1 gr. de sulfate d'hydrazine et un poids connu de ferricyanure de potassium en solution dans très peu d'eau et nous ajoutons 4 cc de soude caustique à 15 %; on conduit l'opération, soit à température ordinaire, soit à température plus élevée en chauffant le nitromètre.

Poids $K^3Fe(CN)^6$	Température	Vol. N^2 trouvé (0,760 m/m)	Vol. N^2 théorique	Erreur relative
0,3430 gr.	20°	6,15 cc	5,85 cc	+ 5,1 %
0,5308	»	9,2	9,07	+ 1,9
0,6756	»	11,7	11,5	+ 1,7
0,1100	50-60°	2,8	1,87	+48,0

Sur la phénylhydrazine l'effet est le même comme il résulte du tableau suivant :

Poids $K^3Fe(CN)^6$	Vol. N^2 théorique	Alcalinité
0,1878 gr.	6,4 cc	n/10
0,2631	8,9	n
0,2142	7,3	2 n
0,2346	8,0	7,5 n
0,2353	8,0	12,5 n

Vol. N^2 dégagé à froid	Erreur relative	Vol. N^2 dégagé à chaud	Erreur relative
—	—	12,5 cc	+ 98,5 %
6	— 32,6 %	18,0	+ 102
8,9	+ 20,9	20,0	+ 174
8,7	+ 8,7	18,0	+ 125
7,6	+ 5,0	15,0	+ 87,5

En milieu acide les résultats sont encore plus mauvais, étant donné qu'à froid le volume d'azote dégagé est à peu près négligeable, alors qu'à chaud il dépasse notablement la valeur théorique :

Poids $K^3Fe(CN)^6$	Acidité	Vol. N^2 dégagé à froid	Vol. N^2 dégagé à chaud	Vol. N^2 théorique	Erreur relative
0,2282 gr.	0	0 cc	61 cc	7,7 cc	+ 690 %
0,2600	0	0,3	53	8,8	+ 480
0,2200	0,6 n	—	115	7,45	+ 1440
0,0700	2 n	0	16	2,37	+ 575

Cas du Ferrocyanure de Sodium.

A chaud, le ferrocyanure donne lieu à une réaction semblable qui ne saurait être attribuée à une action oxydante. Ainsi agissant sur 1 gr. de sulfate d'ydrazine, il donne :

Poids de $Na^4Fe(CN)^6$	Acidité	Vol. N^2 dégagé à chaud
0,2000 gr.	0	48 cc
0,9870	n/10	18,5

Ceci montre clairement que la méthode n'est applicable que dans des conditions très particulières, car on est exposé à la transformation du réducteur sous l'action du cyanure complexe, par une réaction n'ayant rien de commun avec une oxydation.

Cas du Nitroprussiate.

Si l'on essaie d'appliquer cette méthode au nitroprussiate, on constate tout d'abord qu'à froid les résultats

sont de beaucoup inférieurs à ce qu'on devrait attendre si l'oxyde azotique et le fer trivalent agissaient comme oxydants. Ainsi, en traitant dans un nitromètre, à température ordinaire, un poids connu de nitroprussiate par une solution de sulfate d'hydrazine neutralisé par la quantité correspondante de soude, on obtient :

Poids de Nitroprussiate	Vol. N^2 mesuré (0,760 $^m/_m$)	Volume N^2 Théorique (1)	Erreur relative
0,5100 gr.	29,2 cc	47,8 cc	— 63,7 %
0,2344	13,3	22,0	— 39,6
0,1450	7,6	13,6	— 44,8
0,1400	6,9	13,2	— 47,7
0,1194	6,45	11,2	— 42,8

Si, au lieu d'ajouter la quantité de soude juste suffisante pour neutraliser le sulfate d'hydrazine employé, on en ajoute un excès, la réaction ne s'accomplit pas.

Poids de Nitroprussiate	Vol. N^2 mesuré (0.760 $^m/_m$)	Volume N^2 théorique (1)	Erreur relative
0.9317 gr.	3,54 cc	86,5 cc	— 96,5 %
0,3954	5,1	37,2	— 86,5

En conduisant l'opération à chaud en présence d'acétate de sodium, les résultats sont sensiblement meilleurs. En traitant un poids connu de nitroprussiate par 3 cc d'une solution concentrée d'acétate de sodium et 2-3 cc d'une solution à 50 % de sulfate d'hydrazine parfaitement neutralisée et en maintenant une heure à 80°, on obtient après refroidissement les résultats suivants :

(1) Note. — On calcule N^2 théorique d'après $4\ Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ H^2O + 3\ NH^2 — NH^2 \rightarrow 10\ N$.

Poids de Nitroprussiate	Vol. N^2 mesuré (0,760 m/m)	Volume N^2 théorique	Erreur relative
0,1980 gr.	19,2 cc	18,6 cc.	+ 3,6 %
0,2182	20,2	20,6	— 1,9
0,1500	13,3	14,0	— 5,0

Du reste, si l'on chauffe plus longuement (trois heures), on retrouve de l'ammoniac dans les gaz, ce qui implique une décomposition de l'hydrazine :

$$2\ NH^2 — NH^2 = 2\ NH^3 + N^2 + H^2$$

Les quantités très faibles d'hydrogène ne permettraient pas un dosage de ce corps par combustion; si l'on tient compte de ceci pour corriger le volume gazeux obtenu, on n'obtient pas des résultats meilleurs :

Poids de Nitroprussiate	Vol. gazeux	Vol. NH^3	Vol. $N^2 + H^2 + NH^3$ prov de $NH^2—NH^2$	Vol. N^2 corrigé	Vol. N^2 théorique	Erreur relative
0,2022 gr.	22,6 cc	1,6 cc	3,2 cc	19,4 cc	19 cc	+ 2,6 %
0,0952	10,9	0,4	0,8	10,1	9	+ 9,9

Ces essais montrent clairement qu'on ne saurait appliquer cette méthode avec certitude pour le dosage du nitroprussiate à moins d'y apporter une mise au point délicate qui rendrait du reste son emploi difficile et par suite d'un usage limité.

CHAPITRE II

RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DU NITROPRUSSIATE

De l'ensemble des travaux consacrés au nitroprussiate, il ressort que l'oxyde azotique lié coordinativement possède une aptitude réactionnelle particulière lui permettant d'entrer en réaction tout en restant partie intégrante du complexe. Souvent ces réactions ne sont pas présentées par la molécule libre d'oxyde azotique; la coloration qu'il donne avec les sulfures, dans le cas du nitroprussiate, en est un exemple particulièrement net. Toutefois, nous avons montré dans l'Introduction de ce travail que les réactions qui n'affectent que le groupement NO dans le cas des complexes hétérogènes qui nous occupent, sont le plus souvent d'une interprétation difficile.

La réduction est la modification la plus simple qu'on puisse espérer faire subir à l'oxyde azotique engagé dans le complexe; toutefois Hofmann a pu établir que les réducteurs organiques : hydroxylamine, hydrazine, phénylhydrazine, s'ils réduisent effectivement NO en azote, provoquent en même temps la formation d'aquosel, l'atome d'azote sortant du noyau où il est remplacé

par une molécule d'eau (1). Les essais de Weith (2) et d'Hofmann (3) sont plus intéressants puisqu'ils laissent entrevoir la possibilité de réduire NO en NH^3 par l'amalgame de sodium et de passer ainsi du nitro- à l'aminoprussiate. Plus récemment Gall et Manchot (4), qui tentèrent l'hydrogénation catalytique du nitroprussiate, n'arrivèrent, comme nous l'avons dit, à aucun résultat net. Afin de préciser le comportement particulier de l'oxyde azotique engagé dans un complexe, nous avons essayé une nouvelle méthode de réduction et étudié avec détails la réduction électrolytique du nitroprussiate.

Weith avait déjà étudié l'électrolyse du nitroprussiate (5) sans prendre aucune précaution particulière pour conduire l'opération. Il constatait une altération profonde du produit se manifestant à l'anode par la formation du bleu de Prusse, d'acide ferro- et ferricyanhydrique et, à la cathode, par la formation d'ammoniac et de cyanure d'ammonium; l'auteur signale même avoir obtenu à la cathode un produit identique à celui qui résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur le nitroprussiate, mais il n'a caractérisé ces produits que d'une façon très vague. Toutefois ces résultats, si peu précis qu'ils soient, laissaient entrevoir la possibilité de réaliser ce que nous cherchions et, modifiant la technique de Weith, nous avons commencé nos recherches dans ce sens. Mais avant d'exposer les résultats auxquels nous sommes parvenu, nous rappellerons ce qui est

(1) Hofmann. Ann. 312, 12 (1900).
(2) Weith. Ann. 147, 314 (1868).
(3) Hofmann. Zeit. Anorg. Chem. 10, 262 (1895).
(4) Gall et Manchot. B. 58, 482 (1925).
(5) Weith. Ann. 147, 333 (1868).

établi de la réduction des composés oxygénés de l'azote purement minéraux et organiques de la série aromatique.

1° La réduction électrolytique des composés oxygènes de l'azote a été surtout étudiée dans le cas des nitrates et des composés nitrés aromatiques. On sait que si l'on soumet les nitrates à la réduction électrolytique en solution acide, on obtient, outre de l'azote et des oxydes d'azote en petite proportion, de l'hydroxylamine et de l'ammoniac; on n'a jamais observé dans ce cas la formation d'hydrazine. La nature de la cathode a d'ailleurs une très grande influence sur la marche de la réduction. Il a été établi par Ihle (1) que le platine poli ne réduit l'acide nitrique en ammoniaque que très difficilement; il faut pour y arriver une forte densité de courant, qui doit être d'ailleurs d'autant plus élevée que la concentration en acide nitrique est plus grande (pour $C_{(HNO^3)} = 85$ % $d = 8,6$ A/cm^2). Par contre, le cuivre permet de réduire facilement les nitrates en ammoniac, même en solution diluée. L'hydroxylamine ne s'obtient que plus difficilement et transitoirement; Tafel (2) y arrive en opérant en présence d'acide sulfurique à 50 % avec une cathode en plomb amalgamé (3) et en opérant en solution diluée puisqu'il constate que, si la concentration en acide nitrique augmente, la concentration en ammoniac va également en croissant alors que la concentration en hydroxylamine diminue. La nature de la cathode est tout particulièrement importante comme il résulte

(1) Ihle. Zeit. Phys. Ch. 19, 572 (1895).
(2) Tafel. Zeit. Anorg. Chem. 31, 289 (1902).
(3) Tafel. D.R.P. 137, 697 (1902).

du tableau ci-dessous extrait du traité d'électrochimie de Foerster (1).

Cathode en	Rendement en courant (d = 0,24 A/cm²)	
	pour NH^2OH	pour NH^3
Plomb	26,8 %	57,6 %
» amalgamé ..	69,7	19,9
Cuivre poli	11,5	76,8
» spongieux ..	1,5	93,8
Zinc	45,8	38,3

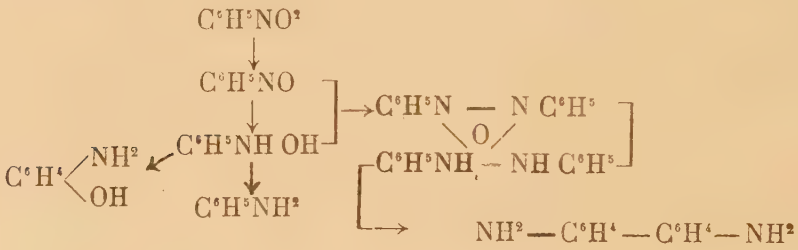
2° En milieu alcalin la réduction conduit au nitrite si l'on emploie une cathode en argent spongieux ou en cuivre poli. Si l'on emploie une cathode en cuivre spongieux ou en platine spongieux, la réduction se poursuit en hydroxylamine d'abord, puis en ammoniac ; une cathode en platine poli conduit directement et avec de bons rendements à l'ammoniac, alors que le zinc permet de s'arrêter à l'hydroxylamine. On peut encore obtenir de l'hyponitrite, d'après Zorn, en employant une cathode de mercure.

3° La réduction du nitrobenzène conduit en tout premier lieu à la formation de nitrosobenzène qui, étant du reste un meilleur dépolarisant, n'existe que transitoirement; il se réduit rapidement en phénylhydroxylamine; si l'on emploie une cathode en platine, la phénylhydroxylamine n'est pas réduite; elle se transformera

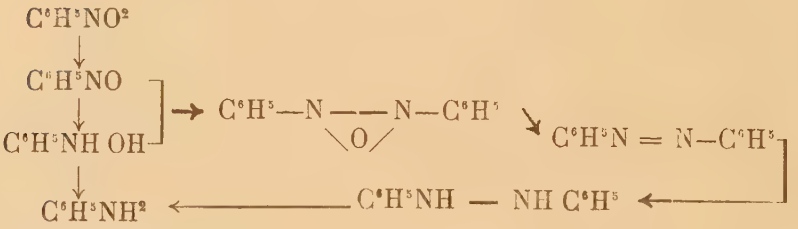
(1) F. Foerster. Electrochemie Wässeriger Lösungen (1922), p. 611.
Tanatar. B. 29, 1039 (1896).
Zorn. B. 12, 1509 (1879).
Muller. Zeit. Anorg. Chem. 26, I (1900). — Zeit. Electroch. 9, 955 (1903). — Loc. cit. 11, 509 (1905).
Muller. B. 38, 1190 (1905).

en azoxybenzène ou en azobenzène si l'on est en solution alcaline, mais elle ne donnera pas directement de l'aniline; au contraire, des cathodes en zinc, étain ou cuivre spongieux donnent directement l'aniline. Pour résumer les études faites sur ce sujet, nous rappellerons simplement les deux schémas qui représentent les transformations du nitrobenzène en solution acide et alcaline.

1° En solution acide :



2° En solution alcaline :



Remarquons, dès maintenant, un comportement particulier des cathodes de platine et de zinc suivant qu'elles servent à réduire l'acide nitrique ou les composés aromatiques; dans ces derniers le platine ne conduit qu'à la phénylhydroxylamine et le zinc ne donne que l'aniline; au contraire, dans le cas des nitrates, le zinc permet de s'arrêter à l'hydroxylamine, alors que le platine conduit directement à l'ammoniac.

Il paraissait à priori intéressant d'étudier le compor-

tement du nitroprussiate vis-à-vis de ces cathodes, sa stabilité relativement grande pouvant faire supposer une analogie des propriétés de l'atome d'azote de l'oxyde azotique du nitroprussiate avec celles que lui confère le noyau benzénique, analogie qui semble se préciser comme nous aurons l'occasion de le montrer dans l'étude qui va suivre.

Mode opératoire.

Quelques expériences préliminaires nous ayant montré que l'acidité de la solution électrolysée amène rapidement la formation d'un précipité bleu, signe de la décomposition du nitroprussiate et de ses produits de réduction, nous nous sommes borné à étudier la réduction électrolytique du nitroprussiate en milieu alcalin.

Nous nous sommes également rendu compte que, si l'on opère à température élevée, on ne peut saisir aucun terme de réduction. A 50° par exemple on observe la formation d'un abondant précipité d'hydroxyde ferrique indiquant une décomposition profonde du nitroprussiate ou de ses produits de réduction et l'on ne retrouve, dans la solution, que du ferrocyanure. Après avoir étudié l'effet de différents métaux comme cathode, nous nous sommes tenu à l'emploi du zinc et du platine qui donnent les résultats les plus nets et les plus différents. Le fer, le plomb amalgamé, le nickel même n'ont pas montré un comportement particulier et ne conduisent pas, en tout cas, à d'autres résultats que le platine ou le zinc, avec moins de netteté du reste.

Dans tous nos essais, nous soumettons à l'électrolyse

200 cc d'une solution à 2,5 % de nitroprussiate (soit environ 1/10 mol./litre); cette solution forme le catholyte alors que l'anolyte est constitué par 200 cc d'une solution à 10 % de carbonate de potassium ou d'une solution à 30 % d'acétate de sodium; cette solution est placée dans un cylindre en terre poreuse formant diaphragme qui plonge dans la solution de nitroprussiate. L'anode est en métal inoxydable V 2 A ou en cuivre. La cathode est, soit une plaque de platine de 20 cm^2, soit une plaque de zinc de même surface. L'électrolyseur constitué par ces différents éléments est intercalé dans un circuit qui comprend : une batterie d'accumulateurs de 10 volts, une résistance de réglage, un voltmètre pour mesurer la tension aux bornes, un ampèremètre et un interrupteur.

L'électrolyseur est maintenu à 0° puisque les élévations de température favorisent la décomposition du nitroprussiate et de ses produits de réduction.

Toutes ces conditions expérimentales étant respectées, nous réglons la résistance de façon à avoir une intensité de courant $I = 0,5$ A (soit une densité de 0,025 A/cm^2 à la cathode) avec une différence de potentiel de 5 volts aux bornes de l'électrolyseur.

Nous avons été guidé dans la recherche des conditions expérimentales les plus favorables par l'étude du rendement électrolytique et par l'identification des termes successifs de la transformation du nitroprussiate ; ces deux facteurs dépendaient de la nature de la cathode et de celle de l'anolyte comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants.

Etude du rendement électrolytique.

Le rendement électrolytique est exprimé par le volume d'hydrogène utilisé pour la réduction rapporté à 100 cc d'hydrogène fourni à la cathode par le courant. Pour le déterminer, nous calculons, d'après la loi de Faraday, le volume d'hydrogène V fourni pendant un temps T avec une intensité de 0,5 A maintenue rigoureusement constante, et nous mesurons le volume d'hydrogène V' qui se dégage à la cathode pendant cette même durée. Le rendement s'exprime par la relation :

$$R = \frac{V - V'}{V} \times 100$$

Afin de recueillir les gaz qui se dégagent à la cathode pendant l'électrolyse, nous utilisons un appareil constitué par un cylindre de 200 cc en terre poreuse C ; ce cylindre est fermé par un bouchon en caoutchouc B, percé de 4 trous où sont fixés un entonnoir à robinet R

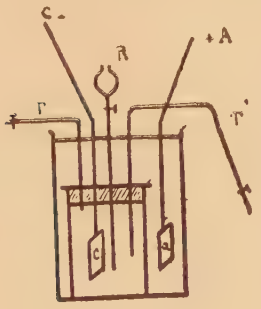


Fig. 3.

permettant d'emplir le cylindre, la cathode C, un tube capillaire T susceptible d'être relié à une burette de Bunte où l'on recueille les gaz et un tube T'' permettant, par des prélèvements de la solution au voisinage de la cathode, de suivre la marche de la réduction par les réactions qualitatives des différents produits d'électrolyse. Ce cylindre est placé dans un becher contenant l'anolyte et l'on s'arrange pour que la solution recouvre

le bouchon pour empêcher toute entrée d'air dans le compartiment cathodique (Fig. 3).

Toutes les heures environ, on prélève les gaz dégagés à la cathode pendant un temps connu. Ces gaz sont soumis à l'analyse et l'on y recherche l'ammoniac, l'oxygène (pour vérifier qu'il n'y a pas eu entrée d'air), les oxydes d'azote, l'hydrogène et l'azote. Nous n'avons jamais trouvé que de l'hydrogène et de l'azote. Nous dosons facilement l'hydrogène par combustion sur de l'amiante Palladiée après addition d'un volume connu d'air; la contraction de volume étant C. La teneur volumétrique en hydrogène est égale à $\frac{2}{3}$C; l'azote est dosé par différence.

Par ce moyen, nous avons pu mesurer à intervalles de temps définis le rendement électrolytique de l'opération et, appliquant cette méthode aux différentes conditions réalisées, nous avons obtenu les résultats résumés ici sous forme de tableaux :

Premier cas

CATHODE EN ZINC

Anolyte : solution à 10 % K^2CO^3

I = 0,5 A d = 0,025 A/cm² E = 5 volts T = 0°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 15 minutes	Vol. H^2	Vol. N^2	Rendement
2 h. 30	21,3 cc	20,7 cc	0,6 cc	60 %
4 h.	28,7	27,2	1,5	48
5 h.	34,5	31,9	2,6	40
6 h. 30	39,0	38,4	0,6	22
11 h.	48,0	48.0	0	8

TABLEAU I

Deuxième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 10 % K^2CO^3

I = 0,5 A d = 0,025 A/cm² E = 5 volts T = O°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 15 minutes	Vol. H^2	Vol. N^2	Rendement
1 h.	27,8 cc	25,7 cc	2,1 cc	50,7 %
2 h.	25,5	24	1,5	54,7
3 h.	32,5	31	1,5	41,0
5 h.	34,5	32	2,5	38,8
6 h.	34,5	32	2,5	38,8
7 h. 30	34,5	32	2,5	38,8
9 h.	39,0	36	3,0	31,0
11 h.	42.0	40,5	1,5	22,4

TABLEAU II

Troisième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 30 % $CH^3COO\,Na$

I = 0,5 A d = 0,025 A/cm² E = 5 volts T = O°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 5 minutes	Volume H^2	Volume N^2	Rendement
1 h.	5,5 cc	5,0 cc	0,5 cc	71 %
2 h. 15	8,0	7,3	0.7	58
5 h. 30	8,0	7,0	1,0	60
7 h.	9,0	8,1	1,0	53
8 h. 30	9,5	8,5	1,0	45,5
14 h.	14,5	13,3	1,3	23,6
17 h.	16,0	15,0	1,0	13,8

TABLEAU III

Au cours de l'électrolyse, l'alcalinité croît constamment dans la solution cathodique. Nous avons espéré améliorer le rendement en diminuant cette alcalinité et, dans ce but, nous avons fait passer un courant continu d'anhydride carbonique afin de rester toujours à l'alcalinité du bicarbonate et nous avons étudié les cas suivants :

Quatrième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 30 % $CH^3COO\,Na$

Courant de CO^2 dans le catholyte

I = 0,5 A d = 0,025 A/cm² E = 5 volts T = 0°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 5 min.	Vol. CO^2	Vol. H^2	Vol. N^2	Rendement
1 h. 45	17,3 cc	10,3 cc	4,3 cc	0,7 cc	75,5 %
3 h.	16,4	6,4	8,4	1,1	51,7
5 h. 30	16,5	2,2	12,0	2,3	31,0
7 h. 30	19,0	4,0	13,0	2,0	25,6
8 h. 30	18,0	3,0	14,0	1,0	19,5

TABLEAU IV

Cinquième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 10 % K^2CO^3

Courant de CO^2 dans le catholyte

I = 0,5 A d = 0,025 A/cm² E = 5 volts T = 0°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 5 min.	Vol. CO^2	Vol. H^2	Vol. N^2	Rendement
1 h.	20,0 cc	4,0 cc	12,9 cc	0,0 cc	25 %
2 h.	18,0	5,0	10,7	1,3	38
3 h.	20,0	5,7	12,0	1,8	31
7 h.	18,8	4,0	13,6	1,2	21,2
10 h. 30	20,0	3,5	16,0	0,5	7,5

TABLEAU V

Et ceci nous montre qu'au lieu d'améliorer le rendement on l'abaisse dans tous les cas d'une façon considérable. Nous pensions d'abord expliquer ceci par une décomposition des produits d'électrolyse, décomposition favorisée par le passage d'un gaz dans la solution cathodique. On pouvait en effet supposer qu'il se forme un complexe ayant dans le noyau un produit de réduction de l'oxyde azotique, mais tel que ce constituant, de tension de vapeur suffisamment élevée, puisse être entraîné par un gaz inerte, ce qui produirait la décomposition du complexe. C'est ainsi que l'on peut enlever les groupements NO du nitrosulfate ferreux par le passage, dans sa solution, d'un gaz quelconque. Or, dans le cas que nous envisageons, il n'en est rien puisque si l'on remplace l'anhydride carbonique par l'azote, on ne modifie en rien le rendement électrolytique, comme il ressort de l'examen du cas suivant :

Sixième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 30 % $CH^3COO\,Na$

Courant de N^2 dans le catholyte

$I = 0{,}5$ A $d = 0{,}025$ A/cm² $E = 5$ volts $T = 0°$

Durée	Volume gazeux recueilli en 5 minutes	Volume H^2	Rendement
1 h. 30	10,5 cc	5,4 cc	70 %
4 h.	12,0	7,5	57
5 h. 45	14,0	7,5	57
7 h.	11,0	9,0	48
10 h.	17,0	11,3	35

TABLEAU VI

Pour avoir une vue plus nette de l'ensemble de ces résultats, nous les transcrirons sur un même graphique

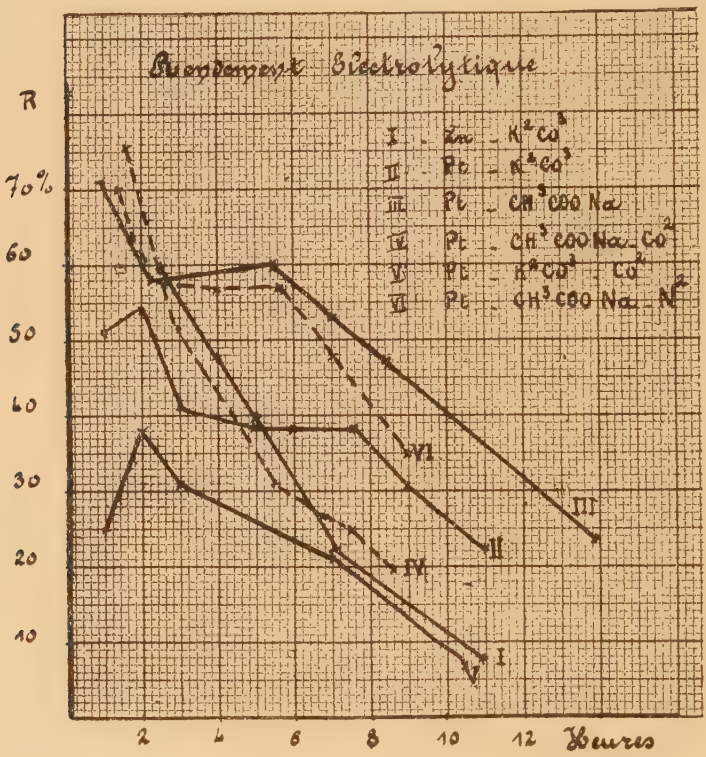


Fig. 4.

où nous porterons en abcisses la durée de l'électrolyse et en ordonnées le rendement (Fig. 4) :

Il ressort de cette étude que le meilleur rendement électrolytique est obtenu avec une cathode en platine,

---

Note sur les tableaux IV, V et VI. — Dans ces trois cas, au début de l'électrolyse, on trouve de l'oxygène, donc de l'air dans les gaz recueillis; ils proviennent des gaz dissous entraînés par CO^2 ou N^2.

l'anolyte étant constitué par une solution d'acétate de sodium. Le passage d'un gaz inerte dans la solution cathodique ne modifie pas sensiblement le rendement de l'opération, par contre la présence de carbonate et une cathode en zinc l'abaissent considérablement.

Le rendement électrolytique est encore abaissé sensiblement par l'augmentation de l'intensité de courant; en effet, si l'on opère avec une intensité de 1 ampère, nous calculons les rendements suivants :

Septième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 30 % $CH^3COO\,Na$

I = 1 A d = 0,05 A/cm² E = 5 volts T = 0°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 5 minutes	Vol. H^2	Vol. N^2	Rendement
1 h.	14,5 cc.	14,2 cc	0,3 cc	50 %
2 h.	18,3	17,8	0,5	40
4 h. 30	27,4	26,2	1,2	27
6 h.	29,6	28,4	1,2	25
10 h.	28,5 (en 2 m.)	28,0	0,5	10

TABLEAU VII

Par contre, le rendement est meilleur si l'on diminue l'intensité de courant; en opérant, par exemple, avec 0,25 A, nous avons obtenu les résultats que résume le tableau ci-dessous :

Huitième cas

CATHODE EN PLATINE

Anolyte : solution à 30 % $CH^3COO\,Na$

I = 0,25 A d = 0,0125 A/cm² E = 5 volts T = 0°

Durée	Vol. gazeux recueilli en 30 minutes	Vol. H^2	Vol. N^2	Rendement
1 h.	4,0 cc	2,6 cc	1,4 cc	93 °/₀
2 h.	6,0	4,8	1,2	88
3 h.	6,0	4,8	1,2	88
5 h.	5,5	5,0	0,5	84,5
6 h.	20.0	20,0	0	50

TABLEAU VIII

Ces résultats ressortent plus nettement encore de l'examen des courbes suivantes (Fig. 5) établies d'après

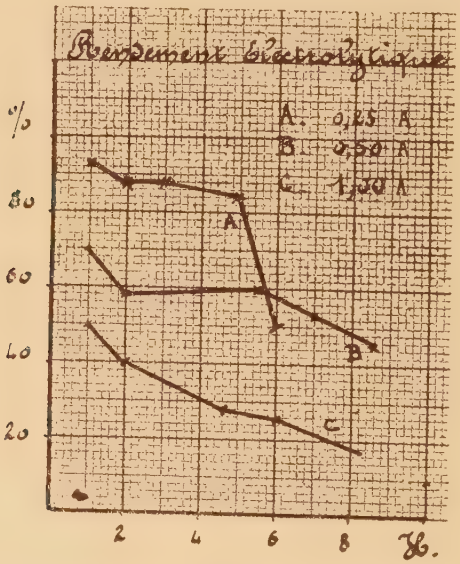


Fig. 5.

les observations résumées aux tableaux III, VII et VIII; elles se rapportent toutes à l'électrolyse avec une solution d'acétate et une cathode en platine. La courbe A exprime le rendement obtenu avec I=0,25 A, les cour-

bes B et C se rapportent aux intensités I=0,5 A et I=I A.

Il semble donc qu'on ait avantage à opérer avec une faible intensité de courant. Toutefois les effets deviennent trop lents si l'on abaisse trop celle-ci et, pour rester dans les limites qui permettent de réaliser un bon rendement et de mener l'opération dans un temps suffisamment court, il est bon d'opérer avec 0,5 Ampère.

L'influence de la nature de la cathode et de l'anolyte se manifeste non seulement par le rendement mais encore par la marche de la réduction comme il ressort de l'étude analytique suivante.

Marche de la réduction.

Nous pouvons suivre facilement les progrès de la réduction en appliquant les méthodes analytiques que nous avons exposées dans le chapitre précédent. Nous prélevons, à intervalles de temps réguliers, 1 cc de la solution cathodique et, par les réactions avec les sels ferreux et ferrique, le sulfure de sodium, l'hypobromite et l'acide nitreux, nous déterminons l'existence de composés ferri ou ferrocyanés, de complexes nitrés ou nitrosés, d'amino- ou d'aquoprussiate.

Nous avons appliqué cette méthode d'investigation à chacun des cas envisagés dans l'étude du rendement électrolytique et nous avons obtenu les résultats suivants :

1er cas : Cathode en zinc-anolyte: solution à 10 % K^2CO^3

I=0,5 A d=0,025 A/cm² E=5 volts T=0°

Nous constatons que la réduction affecte d'abord l'atome de fer trivalent qui passe à l'état bivalent; la

solution devient rouge foncé et ceci indique également que l'alcalinité croissante du milieu transforme le nitroso-ferri-pentacyanure en nitro-ferro-pentacyanure. Au bout de deux heures la solution devient jaune et présente uniquement les réactions de Fe^{II} et de NO; il y a formation de nitroso-ferro-pentacyanure $Na^3\,[Fe^{II}(CN)^5NO]$; jusqu'ici il n'y a aucune réaction d'amino- ni d'aquoprussiate. Celles-ci n'apparaissent que vers la troisième heure et alors elles apparaissent simultanément. Après quatre heures la réaction de NO disparaît et la solution a un pouvoir réducteur très accusé vis-à-vis du nitrate d'argent ammoniacal qu'il réduit même à froid. Après douze heures d'électrolyse le pouvoir réducteur disparaît presque intégralement; les réactions d'aminoprussiate disparaissent et après trente heures il n'y a plus que de l'aquosel. Du reste, il se sépare un peu d'hydroxyde de fer, ce qui indique une altération partielle des produits d'électrolyse.

Deuxième cas :

Cathode en zinc. Anolyte: solution à 30 % $CH^3\,COO\,Na$

$I = 0{,}5\ A \quad d = 0{,}025\ A/cm^2 \quad E = 5\ volts \quad T = O°$

La réduction suit une voie identique à celle du cas précédent; toutefois les réactions d'aquosel n'apparaissent que plus tard; il reste toujours un peu d'aminoprussiate dans la solution. Mais là encore un abondant précipité d'hydroxyde de fer indique une décomposition profonde.

Troisième cas :

Cathode en platine. Anolyte : solution à 10 % K^2CO^3

$I = 0{,}5\ A \quad d = 0{,}025\ A/cm^2 \quad E = 5\ volts \quad T = O°$

Au début, tout se passe comme dans le premier cas

et la réduction conduit pendant les deux premières heures à la formation de nitroso-ferro-pentacyanure ; après la troisième heure, seules les réactions d'aminoprussiate apparaissent; celles de NO disparaissent vers la quatrième heure en même temps que le pouvoir réducteur se manifeste. L'aquoprussiate ne se forme que vers la onzième heure et en petites quantités; il faut prolonger l'électrolyse quarante ou cinquante heures pour en obtenir une proportion relativement grande. Il y a encore une différence notable avec les cas précédents en ce sens que le précipité d'hydroxyde de fer est très faible en fin d'électrolyse.

Quatrième cas :

Cathode en platine. Anolyte: solution à 30% $CH^3COO\,Na$

$I = 0{,}5\ A \quad d = 0{,}025\ A/cm^2 \quad E = 5$ volts $\quad T = 0°$

Comme précédemment, le premier terme de la réduction est le nitroso-ferro-pentacyanure. La solution a un fort pouvoir réducteur après la quatrième heure; la réaction de dérivé nitrosé disparaît et, après quinze heures, il n'y a plus que l'aminoprussiate; la solution ne présente alors qu'un faible pouvoir réducteur vis-à-vis du nitrate d'argent ammoniacal ; elle ne renferme pas d'aquoprussiate et il n'y a aucun précipité d'hydroxyde de fer. Nous réalisons donc ainsi les conditions les meilleures pour arriver à l'aminoprussiate avec, en outre, un bon rendement en courant.

Tels sont les résultats que nous donne l'expérience. Toutefois, il semble que la réduction du nitroprussiate en aminosel passe par des termes intermédiaires difficilement saisissables mais de l'existence desquels on peut se rendre compte si l'on veut bien prêter attention

aux faits suivants : le calcul montre que dans les conditions expérimentales où l'on se trouve, en admettant un rendement électrolytique moyen de 40 %, il faudrait environ quinze heures pour réduire 5 gr. de nitroprussiate en aminosel; or l'analyse montre que déjà après cinq-six heures toute réaction de NO disparaît; et cependant après ce temps il s'absorbe encore de l'hydrogène puisque le rendement électrolytique ne tombe pas à 0. Il doit donc nécessairement y avoir en solution un complexe réductible en aminoprussiate et qui ne contient plus d'oxyde azotique. De plus, si on prélève après cinq-six heures une partie de la solution qui ne donne plus de réaction de NO et si on la neutralise par l'acide acétique, on obtient alors avec Na^2S une réaction violette caractéristique des complexes nitrés et cette réaction s'accentue avec le temps au contact de l'air. Cette propriété n'appartient évidemment pas à l'aminoprussiate et doit être attribuée à un terme de réduction intermédiaire entre le nitro- et l'aminoprussiate. En outre, ce composé doit être doué de propriétés réductrices assez fortes pour lui permettre de réduire le nitrate d'argent ammoniacal même à froid puisque cette propriété se manifeste dans la solution vers la cinquième ou sixième heure.

Nous croyons trouver là un ensemble de faits laissant entrevoir la formation d'un hydroxylaminoprussiate, complexe renfermant avec 5 CN, la molécule de l'hydroxylamine, terme intermédiaire de la réduction de NO en NH^3.

Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'une façon nette l'existence d'hydroxylamine dans la solution par les réactifs habituels. Si l'on précipite par

l'alcool le produit de réaction après cinq heures, on obtient une substance brune, d'aspect résineux, toute différente de l'amino- ou de l'aquoprussiate qui sont tout à fait pulvérulents; les réactions montrent du reste que c'est un mélange; mais si on la distille en présence de soude, on ne peut pas mettre nettement en évidence un pouvoir réducteur du distillat vis-à-vis du nitrate d'argent ammoniacal, comme on devrait l'observer avec l'hydroxylamine. Nous n'avons qu'une réaction colorée bien indirecte qui permet de conclure à sa présence ; nous avons constaté que, si l'on précipite les produits d'électrolyse après six heures environ par l'alcool méthylique, la solution alcoolique prend une coloration rouge intense; or, nous avons pu obtenir une coloration analogue par addition d'une trace d'hydroxylamine à une prise du même alcool en même temps que nous vérifions que le nitrite et l'hydrazine ne donnent pas de réactions semblables.

D'autre part, quelques remarques faites au cours de l'étude du rendement électrolytique viennent appuyer ces considérations. On remarque que, dans tous les cas où l'on emploie une cathode en platine, l'allure de la réaction change après deux heures pour se poursuivre régulièrement pendant les heures suivantes; la réduction ne donne, du reste, que de l'aminoprussiate, à moins qu'on ne poursuive l'opération pendant cinquante ou soixante heures. Par contre, si l'on emploie une cathode en zinc, on constate que le rendement électrolytique baisse très rapidement et que, dès la troisième heure, il se forme de l'aquoprussiate. Or, c'est un fait bien connu que la fonction NHOH, dans les produits de réduction des combinaisons oxygénées

de l'azote, a des propriétés dépolarisantes beaucoup plus accentuées que la fonction NO. L'expérience montre que, dans la transformation d'un composé nitrosé en amine, le premier stade, qui est la réduction en dérivé hydroxylaminé, est lente alors que la réduction de ce dernier en amine est immédiate; la vitesse de formation de l'amine est donc déterminée par celle de la formation de l'hydroxylamine. D'autre part, on sait que les cathodes en zinc conduisent rapidement à la formation de l'hydroxylamine et par suite à celle d'amine; mais, du fait de la valeur assez grande de la surtension, elles peuvent être le siège de réactions secondaires très variées.

Ces considérations peuvent, dans une certaine mesure, nous donner une explication des différences dans la réduction du nitroprussiate avec une cathode en platine ou avec une cathode en zinc.

Dans le premier cas, dans la mesure où apparaît l'hydroxylamine, elle est réduite en aminoprussiate rapidement, de sorte que le phénomène garde son allure tant que la concentration de nitroso-ferro-cyanure (premier terme de transformation comme nous l'avons fait remarquer) n'a pas été considérablement modifiée; ceci se traduit par un palier dans la courbe du rendement électrolytique.

Dans le deuxième cas, au contraire, où l'on emploie une cathode en zinc, la réduction donne en premier lieu de l'hydroxylaminoprussiate, mais celui-ci, s'il se réduit partiellement en aminosel, peut, du fait de la surtension de la cathode et de sa plus grande concentration, entrer en réaction; il est vraisemblable d'admettre qu'il agit

comme réducteur sur le produit nitrosé restant. Ceci explique d'une part la formation d'aquoprussiate dès la troisième heure de la réduction et la chute continue du rendement électrolytique au cours de l'opération.

Ces considérations, bien que faisant intervenir un hydroxylaminoprussiate, sur lequel nous n'avons que de faibles indications, ont comme intérêt celui d'interpréter facilement le comportement particulier des deux cathodes utilisées et les différences observées dans la composition des produits de réduction dans les deux cas étudiés.

En résumé, nos observations nous ont permis de recueillir quelques indices de formation d'un hydroxylaminoprussiate, mais tous les essais tentés pour l'isoler ont échoué et en fait, nous n'avons pu séparer que le nitroso-, l'amino- et l'aquo-ferro-pentacyanure, à condition toutefois d'opérer toujours à température aussi basse que possible, car, des essais de réduction faits à 30°, nous ont conduit à l'obtention de ferrocyanure, d'hydroxyde de fer avec dégagement d'ammoniac, indices d'une décomposition complète des produits d'électrolyse.

Préparation du nitroso-ferro-pentacyanure de sodium.

Nous soumettons du nitroprussiate à la réduction dans les conditions décrites précédemment, avec une cathode en platine et de l'acétate de sodium comme anolyte pendant deux-trois heures. La solution refroidie à 0° est ajoutée goutte à goutte à un volume double d'alcool maintenu à — 15°. Il précipite un composé

cristallin jaune orange que l'on filtre et que l'on sèche dans le vide sur H^2SO^4, puis à l'étuve à 80°.

Il donne une forte réaction de NO, une forte réaction de fer bivalent et une faible réaction d'aminoprussiate; il ne donne plus aucune réaction de fer trivalent.

Nous dosons, dans ce produit, l'aminoprussiate et le dérivé nitrosé, le premier par distillation de l'ammoniac et le second par réduction par l'alliage de Dewarda et distillation comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent :

Dosage de l'aminoprussiate :

Poids de substance	0,3166 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	0,7 cc.
% N (NH^3)	0,35 %
% $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NH^3]$	6,74 %

Dosage de nitroso-ferro-pentacyanure :

Poids de substance	0,3166 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	5,4 cc.
% N (NO)	4,3 %
% $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NO]$	92,5 %

Préparation de l'Amino-Ferro-Pentacyanure.

Nous opérons comme dans le cas précédent, mais en poursuivant l'électrolyse pendant vingt heures.

La précipitation du produit demande quelques précautions afin d'éviter autant que possible les élévations locales de température qui décomposent l'aminosel et augmentent les proportions de ferrocyanure, et d'éviter encore la précipitation d'acétate dont le catholyte s'est enrichi du fait de la diffusion.

Nous obtenons des résultats satisfaisants en diluant la solution à 400 cc et en l'ajoutant goutte à goutte à 700 cc d'alcool méthylique pur; le produit filtré est lavé avec 100 cc d'alcool méthylique contenant 10 % d'eau et séché sur $CaCl^2$ sous vide. Il donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de fer :		
Poids de substance	0,3168 gr.	0,3132 gr.
Poids Fe^2O^3	0,0544 gr.	0,0538 gr.
% Fe	12,0 %	12,0 %
Dosage de sodium :		
Poids de substance	0,3168 gr.	
Poids Na^2SO^4	0,1742 gr.	
% Na	17,5 %	
Dosage d'aminoprussiate :		
Poids de substance	0,5518 gr.	
Volume $HCl\frac{n}{10}$ absorbé	9,5 cc.	
% N (NH^3)	2,4 %	
% $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NH^3]$	47 %	
Dosage de nitroso-dérivé :		
Poids de substance	0,5102 gr.	
Volume $HCl\frac{n}{10}$ absorbé	8,5 cc.	
% N ($NH^3 + NO$)	2,35 %	
% N (NO)	0,05 %	
% $Na^3Fe(CN)^5NO$	0	
Dosage d'azote total :		
Poids de substance	0,1340 gr.	
Volume N^2 (0,760)	19,0 cc.	
% N^2	17,8 %	
Dosage d'humidité :		
Poids de substance	0,4038	

Perte de poids	0,1148
% H^2O	28,5

Ces données permettent de calculer facilement la composition du produit obtenu. A 47 % d'aminoprussiate correspondent 9,7 % de fer et 11,9 % de sodium. Nous dosons un excès de 2,3 % de fer auxquels correspondent 12,5 % de ferrocyanure qui demandent encore 3,8 % de sodium. Nous avons donc un excès de sodium de 3,3 % qui correspond à 11,8 % d'acétate. Le produit obtenu renferme donc :

47 % $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NH^3]$
12,5 % $Na^4[Fe^{II}(CN)^6]$
11,8 % $CH^3COO\,Na$
28,5 % H^2O

On obtient de cette façon 5 gr. de produit, soit 2,3 gr. d'aminoprussiate. Le rendement est de 53,5 % environ. Toutefois, nous avons mesuré que 700 cc d'un mélange de 200 cc H^2O et 500 cc alcool dissolvent 2,1 gr. de produit. On obtient donc en fait 3,3 gr. d'aminoprussiate, soit un rendement de 75 %.

On peut diminuer la proportion de ferrocyanure en précipitant la solution cathodique (200 cc) dans 400 cc d'alcool maintenu à — 15° ; mais, dans ces conditions, on augmente la teneur en acétate. En effet, l'analyse d'un produit obtenu de telle façon indique :

52,5 % $Na^3[Fe^{II}(CN)^5NH^3]$
9,75 % $Na^4[Fe^{II}(CN)^6]$
18,7 % $CH^3COO\,Na$
22,4 % H^2O

Nous avons pu obtenir un aminoprussiate particulièrement pur en précipitant la solution cathodique diluée

à 400 cc dans 400 cc d'alcool froid (- 15°) et en lavant le produit séparé avec 200 cc d'un mélange contenant 60 cc d'alcool et 140 cc d'eau. La chaleur de dilution de l'alcool n'amène pas la formation de ferrocyanure et le lavage enlève l'acétate. Malheureusement, ce lavage dissout aussi beaucoup d'aminoprussiate et ceci abaisse le rendement considérablement; le produit obtenu ainsi contient :

79 % $Na^3Fe(CN)^5NH^3$
0 % $Na^4Fe(CN)^6$
0 % $CH^3COO\ Na$
15,8 % H^2O

Préparation de l'Aquoprussiate.

On soumet le nitroprussiate à la réduction par la méthode habituelle avec une cathode en zinc, l'anolyte étant une solution à 10 % de carbonate de potassium. On poursuit l'électrolyse pendant cinquante heures environ; après ce temps, on filtre l'hydroxyde de fer précipité et l'on ajoute le filtrat, maintenu à 0°, à 500 cc d'alcool refroidi à — 15°. Le produit séparé est séché rapidement sur l'acide sulfurique dans le vide. Toute élévation de température, alors que le produit est humide, l'altère complètement; il se forme du ferrocyanure et de l'hydroxyde de fer ; c'est pourquoi il faut sécher rapidement le produit obtenu dès qu'il a été filtré.

L'analyse d'un des produits obtenus par cette méthode a donné les résultats suivants :

Dosage de fer :

Poids de substance 0,3534 gr.

Poids de Fe^2O^3	0,0778 gr.
% Fe	15,4 %
Dosage d'azote :	
Poids de substance	0,3450 gr.
Volume N^2 (0,760)	49,0 cc.
% N	17,8 %
Dosage d'aminoprussiate :	
Poids de substance	0,5130 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	0
% aminoprussiate	0
Dosage de nitroso-ferrocyanure :	
Poids de substance	0,5130 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	0
% nitroso-ferro-cyanure	0
Dosage de carbonate :	
Poids de substance	0,1328 gr.
Volume CO^2 (0,760)	1,2 %
% K^2CO^3	5,15 %
Dosage d'alcalin :	
Poids de substance	0,3534 gr.
Poids $K^2SO^4 + Na^2SO^4$	0,2969 gr.
Dosage de potassium :	
Poids de substance	0,3534 gr.
Poids $KClO^4$	0,4022 gr.
% K	32 %

de ces trois dosages, on calcule qu'il y a dans le complexe :

% K 25,5
% Na 4,05

A vrai dire, on ne peut tirer aucune conclusion quant à la composition exacte du produit. En tout cas, le

rapport $\frac{Fe}{N^3}$ est assez voisin de $\frac{1}{5}$ (avec un excès de fer) pour qu'on puisse supposer que tout l'azote se trouve sous forme d'aquoprussiate, ce qui correspondrait à environ :

$$67{,}2\ \%\ K^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O]$$

En fait, on doit avoir, comme le montrent les dosages, un mélange de sels dipotassique-monosodique, disodique-monopotassique, etc...

Cette méthode, si elle ne donne pas de produit pur, a néanmoins l'avantage de conduire facilement à un produit riche en aquoprussiate (l'intensité de la réaction avec l'acide nitreux en témoigne assez) avec des rendements moyens de 4 à 5 gr. pour 5 gr. de nitropussiate engagé, ce qu'il est très difficile d'obtenir par la méthode préconisée par Hofmann.

Théorie de la formation Electrolytique de l'Aquoprussiate.

L'expérience ne donne rien de saisissable permettant d'expliquer la formation de ce sel. Il était naturel de supposer que le dégagement continu d'hydrogène sur la cathode pouvait entraîner peu à peu l'ammoniac, puisque l'aminoprussiate présente une tension partielle d'ammoniac qui, bien que très faible, est plus grande que 0. Pour vérifier cette explication, nous avons fait passer pendant cinquante heures un courant d'hydrogène purifié dans une solution aqueuse d'aminoprussiate maintenue à basse température. Dans ces conditions, on ne constate cependant pas de transformation appréciable en aquoprussiate.

D'autre part, on peut envisager sa formation dans le

cas des cathodes de zinc et de platine par une transformation chimique s'accomplissant dans leur voisinage immédiat. Le produit de réaction primaire, entrant en réaction avec le produit non encore réduit donc oxydant, peut être de ce fait altéré de façon telle que la place de coordination du produit oxygéné de l'azote du complexe, devienne libre et soit immédiatement occupée par une molécule d'eau. La probabilité d'une transformation de cet ordre doit être assez grande dans le cas d'une cathode de zinc qu'on sait présenter une surtension très élevée pour le dégagement d'hydrogène.

On conçoit, par suite de la différence nette d'allure de la courbe du rendement électrolytique, que dans le cas de la cathode de zinc, ces réactions se trouvent favorisées au point de conduire à une formation rapide d'aquoprussiate.

CHAPITRE III

COMPLEXES SECONDAIRES D'HEXAMETHYLENETETRAMINE ET DE CYANURES COMPLEXES

Dans le but d'étudier la mobilité de l'oxyde azotique lié coordinativement à l'atome de fer dans le nitroprussiate et son aptitude réactionnelle vis-à-vis des agents de substitution, et d'étendre ainsi les travaux d'Hofmann (1) et de Manchot et Woringer (2), nous avons essayé de le remplacer dans le noyau du complexe par la molécule d'hexaméthylènetétramine.

Nous traitons 30 cc d'une solution contenant 9 gr. de nitroprussiate cristallisé par 18 gr. d'hexaméthylènetétramine dissous dans 30 cc d'eau, prenant ainsi les produits dans les proportions de 1 molécule du premier pour 6 du second ; on chauffe 20 minutes environ au bain-marie et on laisse refroidir la solution en la concentrant sous vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi un produit rouge brun très bien cristallisé que l'on sépare des eaux mères en l'essorant et que l'on sèche à l'air.

Ce produit, traité à chaud par l'acide sulfurique dilué, donne du formol, ce qui montre qu'il contient de l'hexa-

(1) Hofmann. Ann. 312, I-18 (1900).
(2) Manchot et Woringer. B. 46, II-3514 (1913).

méthylènetétramine ; mais il contient aussi du nitroprussiate puisqu'il donne la coloration violette caractéristique avec les sulfures alcalins. Ceci établit que l'oxyde azotique du nitroprussiate n'a pas été remplacé par l'hexaméthylènetétramine, mais qu'il s'est formé une combinaison nouvelle contenant, à la fois, le nitroprussiate et la base organique.

Il est remarquable que certaines propriétés du nitroprussiate sont modifiées dans cette combinaison. On sait que le nitroprussiate s'altère rapidement à la lumière solaire en donnant du bleu de Prusse colloïdal ; or, s'il est engagé dans une combinaison avec l'hexaméthylènetétramine, sa décomposition n'est qu'extrêmement lente (1).

Ray et Sarkar, qui observèrent également la formation de ce composé, lui donnèrent la formule (2) :

$$Na^2Fe(CN)^5NO\ 1\ C^6H^{12}N^4\ 11\ H^2O$$

basant leur argumentation sur les résultats analytiques suivants :

Le dosage de fer, effectué par précipitation de l'hydroxyde après que la substance a été décomposée par l'acide sulfurique concentré, donne 9,2 % Fe. Le dosage d'hexaméthylènetétramine indique 23,3 % hexaméthylènetétramine ; les auteurs l'effectuent en séparant d'abord le complexe nitroprussiate sous forme de

(1) Note 1. — Une étude de l'absorption a montré toutefois qu'il n'y a pas de différence entre le spectre du nitroprussiate pur et celui du composé envisagé.

Note 2. — Nous avons vérifié, en outre, que l'addition d'hexaméthylènetétramine au nitroprussiate ne stabilise pas la coloration qu'il donne avec les sulfures alcalins.

(2) Ray et Sarkar. J. Ch. Soc. 119, 392 (1921).

sel de cadmium ; le filtrat, évaporé à sec, est traité par un volume connu d'acide sulfurique normal dont on dose l'excès par la soude titrée. Il est évident que les résultats analytiques obtenus confirment la formule, puisque $Na^2Fe(CN)^5NO$ 1 $C^6H^{12}N^4$ 11 H^2O implique 9,3 % Fe et 23,3 % d'hexaméthylènetétramine.

Remarquons toutefois que les résultats analytiques de Ray et Sarkar sont incomplets et ne sauraient donner toute garantie à première vue. En effet, la partie complexe ferricyanée du composé n'est déterminée que par un dosage de fer qui n'est même pas vérifié par un dosage d'alcalin ; l'eau de cristallisation n'a pas été déterminée par un dosage direct et, en outre, le dosage d'hexaméthylènetétramine ne va pas sans quelques difficultés, auxquelles nous nous sommes nous-mêmes heurté quand nous avons voulu vérifier l'exactitude de la formule donnée par ces auteurs.

Nous avions tout d'abord songé à titrer l'hexaméthylènetétramine après élimination du nitroprussiate par l'une et l'autre des méthodes suivantes qui, en d'autres occasions, donnent d'excellents résultats (nous les avons employées avec succès pour l'analyse de combinaisons de sels métalliques avec l'hexaméthylènetétramine) :

a) Le produit débarrassé du nitroprussiate par addition d'acétate de cadmium est hydrolysé par l'acide sulfurique dilué, ce qui transforme l'hexaméthylènetétramine en formol ; on dose celui-ci par addition d'un volume connu d'une solution $\frac{n}{10}$ d'iode qu'on laisse réagir 10 minutes en milieu alcalin ; on acidifie ensuite et on titre l'excès d'iode par le thiosulfate.

Cette méthode nous a donné des résultats variables

donnant jusqu'à 80 % d'hexaméthylènetétramine dans le produit analysé.

b) La 2e méthode que nous avons essayée consiste à hydrolyser le produit débarrassé du nitroprussiate, comme précédemment, par un volume connu d'acide sulfurique n/5 pendant 1/2 heure à l'ébullition ; on titre ensuite l'excès d'acide par le soude n/5. Cette méthode nous a donné, dans le cas particulier, des résultats absolument variables compris entre 13,5 et 23,2 %.

Ces insuccès répétés, qui montrent combien le dosage d'hexaméthylènetétramine est peu sûr, nous ont amené à renoncer à titrer celui-ci directement et nous avons déterminé la constitution de notre produit en dosant le fer, le sodium, le groupement NO, l'azote total et l'humidité ; les trois premiers résultats nous permettent de déterminer la proportion de nitroprussiate ; l'azote total diminué de la quantité d'azote correspondant au nitroprussiate permet de calculer d'autre part la proportion d'hexaméthylènetétramine.

Dosage de fer. — Le produit désagrégé par l'acide sulfurique concentré est repris par l'eau ; le fer est précipité par l'ammoniaque en hydroxyde ferrique et calciné.

Poids de substance	0,5900 gr.	0,8216 gr.
Poids de Fe^2O^3	0,0696 gr.	0,0980 gr.
% Fe	8,25 %	8,35 %
% Fe	8,30 %	

Dosage de sodium. — Le filtrat de l'opération précédente est évaporé à sec et calciné dans un creuset de platine afin de détruire le sulfate d'ammonium. On pèse le sulfate de sodium restant.

Poids de substance	0,5900 gr.
Poids de Na^2SO^4	0,1240 gr.
% Na	6,8 %

Dosage de NO. — Le produit à analyser est traité par la soude et l'alliage de Dewarda ; on dose l'ammoniaque par absorption dans l'acide chlorhydrique $\frac{n}{10}$ (Voir chapitre I.) (1).

Poids de substance	0,7056 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	10,5 cc.
% NO	4,46 %

Dosage d'azote total. — Il est fait par combustion d'après Dumas.

Poids de substance	0,2666 gr.
Volume N^2 (0,760)	68,7 cc.
% N^2	27,6 %

Dosage d'humidité. — Le produit est chauffé à l'étuve à 80-90°, jusqu'à poids constant. (Ce dosage est peu précis, car, vers la fin de la déshydratation, l'hexaméthylènetétramine se décompose partiellement.)

Poids de substance	1,0640 gr.
Perte de poids	0,1720 gr.
% H^2O	16,2 %

Notons d'abord que les résultats correspondant au nitroprussiate (dosage de fer, de NO et de Na) concordent parfaitement entre eux et indiquent :

$$\% Na^2Fe(CN)^5NO = 38,7\ \%$$

ce qui correspond à 12,4 % N^2

(1) Note. — Pour appliquer cette méthode ici, nous avons vérifié, dans une série d'essais parallèles, que l'hexaméthylènetétramine, traitée dans ces conditions ne donne pas d'ammoniac.

L'hexaméthylènetétramine a donc donné :

$$27,6 - 12,4 = 15,2\ \%\ N^2$$

ce qui implique $\%\ C^6H^{12}N^4 = 37,8\ \%$

En résumé, le produit renferme :

$38,7\ \%\ Na^2Fe(CN)^5NO$
$37,8\ \%\ C^6H^{12}N^4$
$16,2\ \%\ H^2O$

92,7

L'erreur de 7,3 % faite sur ce dosage provient de la détermination de l'eau qui, pour les raisons que nous avons données, est nécessairement peu précise. Mais ce manque de précision ne peut changer en rien le rapport entre le nombre de molécules de nitroprussiate et celui d'hexaméthylènetétramine et les valeurs obtenues permettent de calculer.

$$\frac{\text{Nombre de molécules } Na^2Fe(CN)^5NO}{\text{Nombre de molécules } C^6H^{12}N^4} = \frac{140 \times 38,8}{263 \times 37,8} = \frac{1}{1,82}$$

En admettant 16,2 % pour l'eau, on calcule encore :

$$\frac{\text{Nombre de molécules } Na^2Fe(CN)^5NO}{\text{Nombre de molécules } H^2O} = \frac{18 \times 38,8}{263 \times 16,2} = \frac{1}{6,06}$$

rapports que représente la formule :

$$1\ Na^2Fe(CN)^5NO\ \ 1,82\ C^6H^{12}N^4\ \ 6.06\ H^2O$$

Dans l'analyse de cet échantillon, le dosage d'hexaméthylènetétramine est trop faible ; néanmoins, comme nous avons fait plusieurs dosages sur des échantillons différents mais ayant exactement le même aspect, nous pensons pouvoir, à cause de la convergence du coefficient moléculaire de l'hexaméthylènetétramine vers le nombre 2, attribuer à notre produit la formule donnée ci-après :

$$I\ Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 6\ H^2O$$

La différence entre la formule calculée et la formule admise est attribuable au fait que le produit analysé n'a été que séché à l'air et ne correspond pas au produit parfaitement pur.

Nous arrivons donc à une formule toute différente de celle qu'admettaient Ray et Sarkar et nous avons tenu à vérifier la nôtre par une méthode physico-chimique, et trancher ainsi le différend. C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude de la conductivité électrique du nitroprussiate et de sa combinaison avec l'hexaméthylènetétramine.

Une solution normale de nitroprussiate contient 149 gr. $Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ H^2O$ par litre. Si le complexe de second ordre formé avec l'hexaméthylènetétramine répond à la formule $Na^2Fe(CN)^5NO\ 1\ C^6H^{12}N^4\ 11\ H^2O$, une solution normale doit en contenir 318 gr. par litre et avoir la même conductivité que la solution normale de nitroprussiate. Si, au contraire, il répond à la formule $Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 6\ H^2O$, la solution normale doit en contenir 338 gr. par litre et avoir, dans ces conditions, la même conductivité que la solution correspondante de nitroprussiate.

Ceci peut se justifier par les considérations suivantes :

1° Le composé d'addition du nitroprussiate et de l'hexaméthylènetétramine est dissocié en solution aqueuse, même relativement concentrée, puisque l'on obtient toutes les réactions caractéristiques du nitroprussiate ;

2° Ray et Sarkar, qui avaient déterminé également la conductivité de ce composé, ont trouvé qu'il avait une

conductivité voisine de celle du nitroprussiate pur, et ceci s'explique par l'observation précédente.

La détermination de la conductivité peut donc facilement nous permettre de choisir entre ces deux formules et d'établir ainsi la constitution du complexe du nitroprussiate avec l'hexaméthylènetétramine.

Nous opérons pour ces mesures d'après la méthode de Kohlrausch qui consiste à mesurer la résistance X de la solution saline à étudier entre 2 électrodes en platine platiné de surface S et d'écartement L déterminés et constants. On a la relation :

$$X = \rho \times \frac{L}{S}$$

$$\text{soit} \quad X = \frac{I}{C} \times \frac{L}{S}$$

$$\text{d'où} \quad C = \frac{I}{X} \times \frac{L}{S}$$

si ρ est la résistivité et C la conductivité de la solution étudiée.

Connaissant la normalité $^{n}/_{Y}$ de cette solution, il est facile d'en déterminer la conductivité équivalente :

$$C = \frac{I}{X} \times \frac{L}{S} \times Y$$

La constante $\frac{L}{S}$ de l'appareil est déterminée à l'aide d'une solution normale de chlorure de potassium de conductivité connue dont on mesure la résistance dans l'appareil utilisé à la température à laquelle on opère. Dans toutes nos mesures, nous avons opéré à 17° avec un appareil dont la constante $\frac{L}{S} = 0{,}115$. Nous avons mesuré la conductivité de solution $^{n}/_{32}$, $^{n}/_{64}$, $^{n}/_{128}$, $^{n}/_{256}$, $^{n}/_{512}$ et $^{n}/_{1024}$ du nitroprussiate et de sa combinaison avec l'hexaméthylènetétramine, la normalité de ce dernier étant établie d'après les formules $Na^2Fe(CN)^5NO$ $C^6H^{12}N^4$ 11 H^2O et $Na^2Fe(CN)^5NO$ 2 $C^6H^{12}N^4$ 6 H^2O.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Détermination des Conductivités équivalentes du Nitroprussiate et de son composé avec l'Hexaméthylènetétramine.

Conductivité équivalente C — Résistance mesurée X

$$\text{Conc} = {}^{n}/Y \quad C = \frac{1}{X}\frac{L}{S}\,Y \qquad \frac{L}{S} = 0{,}115 \qquad t = 17°$$

Conc.	$Na^2Fe(CN)^5NO$	
	X	C
$^{n}/32$	52	$70{,}8 \times 10^{-3}$
$^{n}/64$	92	$80{,}0 \times 10^{-3}$
$^{n}/128$	157,5	$93{,}6 \times 10^{-3}$
$^{n}/256$	330	$89{,}2 \times 10^{-3}$
$^{n}/512$	640	$91{,}8 \times 10^{-3}$
$^{n}/1024$	1250	$94{,}0 \times 10^{-3}$

$Na^2Fe(CN)^5NO\ C^6H^{12}N^4 11H^2O$		$Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 6H^2O$	
X	C	X	C
53	$69{,}5 \times 10^{-3}$	47	$78{,}5 \times 10^{-3}$
100	$73{,}6 \times 10^{-3}$	88	$83{,}8 \times 10^{-3}$
190	$77{,}5 \times 10^{-3}$	170	$86{,}5 \times 10^{-3}$
360	$81{,}8 \times 10^{-3}$	330	$89{,}2 \times 10^{-3}$
690	$85{,}2 \times 10^{-3}$	640	$91{,}8 \times 10^{-3}$
1400	$84{,}0 \times 10^{-3}$	1200	$97{,}6 \times 10^{-3}$

Si nous portons ces résultats sur un graphique ayant en ordonnées les dilutions (32, 64, 128, 256, 512, 1024) et en abcisses les valeurs obtenues pour la conductivité équivalente dans les différents cas envisagés, on obtient les courbes I, II et III de la figure 6.

Cette étude établit qu'une solution de nitroprussiate et d'un composé $Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 6\ H^2O$ ont

même conductivité équivalente à grande dilution et ainsi la formule que nous avons attribuée au complexe de second ordre que forme le nitroprussiate avec l'hexaméthylènetétramine est bien confirmée.

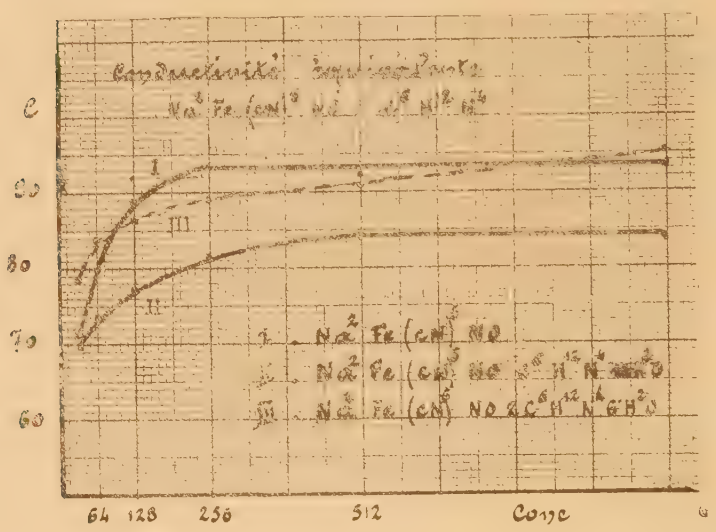


Fig. 6.

Du reste, on peut obtenir le même composé en opérant la cristallisation en présence de carbonate de sodium.

Dans cette combinaison, et quoique le composé se dissocie facilement en solution aqueuse, on doit considérer que la liaison qui rélie la molécule d'hexaméthylènetétramine au nitroprussiate est relativement forte ; en effet, par des lavages successifs au chloroforme, qui est cependant un des meilleurs solvants de l'hexaméthylènetétramine, on n'arrive pas à enlever celle-ci du complexe et, même après deux et trois lavages effectués

sur un produit parfaitement sec, afin que le contact du solide et du solvant soit intime, le rapport du nombre de molécules de nitroprussiate au nombre de molécules d'hexaméthylènetétramine reste 1 à 2. Le cas est tout autre lorsqu'elle est combinée à d'autres sels métalliques tels que les sels de Zinc ou de Baryum, où on peut l'enlever presque intégralement par le chloroforme.

Nous nous sommes alors demandé si cette propriété particulière du complexe, qui lui permet de former une combinaison avec l'hexaméthylènetétramine, est propre aux complexes hétérogènes dont la labilité de la liaison d'un des substituants du noyau pourrait augmenter la possibilité de former des produits d'addition, ou si, au contraire, elle appartient aussi aux complexes homogènes. Pour la résolution expérimentale de ce problème, nous avons tout d'abord essayé de faire une combinaison semblable avec le ferricyanure de potassium.

Ferricyanure de Potassium.

Si l'on traite 30 cc d'une solution contenant 5 gr. de $K^3Fe(CN)^6$ par une solution de 12 gr. d'hexaméthylènetétramine dans 30 cc d'eau, on sépare, par concentration dans le vide, un produit jaune très bien cristallisé. Ce produit contient de l'hexaméthylènetétramine, puisqu'il donne du formol par hydrolyse avec l'acide sulfurique et il contient aussi du ferricyanure que l'on identifie facilement par sa réaction avec le sel de Mohr.

Ray et Sarkar avaient obtenu aussi ce produit (1) et,

(1) Ray et Sakar. J. Ch. Soc. 119, 392 (1921).

l'ayant analysé, avaient établi qu'il contenait 9 % Fe et 21,4 % $C^6H^{12}N^4$. Ils lui assignèrent alors la formule :

$$K^3Fe(CN)^6\ 1\ C^6H^{12}N^4\ 9\ H^2O$$

qui demande 8,85 % Fe et 22,2 % $C^6H^{12}N^4$

Reprenant l'analyse complète de ce produit par la méthode que nous avons employée pour la détermination du composé analogue obtenu avec le nitroprussiate, nous avons obtenu les résultats suivants :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,6512 gr.
Poids de Fe^2O^3	0,0768 gr.
% Fer	8,2 %

Dosage de potassium :

Poids de substance	0,2946 gr.
Poids de K^2SO^4	0,1098 gr.
% K	16,7 %

Dosage d'azote total :

Poids de substance	0,2410 gr.
Volume N^2 (0,760)	57,4 cc.
% N^2	29,7 %

Dosage d'humidité :

Poids de substance	0,8215 gr.
Perte de poids	0,062 gr.
% H^2O	8,3 %

Ces résultats permettent de calculer :

% $K^3Fe(CN)^6$	= 48,3
% $C^6H^{12}N^4$	= 43,5
% H^2O	= 8,3
	100,1

et d'établir les rapports :

$$\frac{\text{Nombre de molécules } K^3Fe(CN)^6}{\text{Nombre de molécules } C^6H^{12}N^4} = \frac{48,3 \times 140}{329 \times 43,5} = \frac{1}{2,12}$$

$$\frac{\text{Nombre de molécules } K^3Fe(CN)^6}{\text{Nombre de molécules } H^2O} = \frac{48,3 \times 18}{329 \times 8,3} = \frac{1}{3,14}$$

Ces proportions relatives de ferricyanure, d'hexaméthylènetétramine et d'eau peuvent être représentées par la formule :

$$K^3Fe(CN)^6\ 2,12\ C^6H^{12}N^4\ 3,14\ H^2O$$

ce qui nous fait admettre, pour représenter le produit pur et sec :

$$K^3Fe(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 3\ H^2O$$

Là encore nous sommes en contradiction avec les résultats de Ray et Sarkar. Toutefois, nous avons pu vérifier l'exactitude de notre formule par l'étude de la conductivité équivalente comme dans le cas du composé de nitroprussiate et d'hexaméthylènetétramine. Les résultats obtenus dans ce cas particulier sont condensés dans le tableau ci-dessous :

Détermination des Conductivités équivalentes du Ferricyanure de Potassium et de son composé avec l'Hexaméthylénetétramine.

Conductivité équivalente C — Résistance mesurée X

$$\text{Conc} = {}^n/Y \quad C = \frac{I}{X}\frac{L}{S}Y \qquad \frac{L}{S} = 0,115 \qquad t = 17^\circ$$

Conc.	$K^3Fe(CN)^6$	
	X	C
$^n/32$	34	$108,4 \times 10^{-3}$
$^n/64$	65	113×10^{-3}
$^n/128$	127	$116,1 \times 10^{-3}$
$^n/256$	230	128×10^{-3}
$^n/512$	450	131×10^{-3}
$^n/1024$	900	$130,8 \times 10^{-3}$

$K^3Fe(CN)^6.1\ C^6H^{12}N^4.9\ H^2O$		$K^3Fe(CN)^62\ C^6H^{12}N^4\ 3\ H^2O$	
X	C	X	C
38	$96{,}8 \times 10^{-3}$	36	$102{,}4 \times 10^{-3}$
71	$103{,}5 \times 10^{-3}$	67	110×10^{-3}
128	115×10^{-3}	125	118×10^{-3}
250	$117{,}6 \times 10^{-3}$	230	128×10^{-3}
490	$120{,}5 \times 10^{-3}$	450	131×10^{-3}
950	124×10^{-3}	900	$130{,}8 \times 10^{-3}$

Reportés sur un graphique, ces résultats donnent les courbes I, II et III (Fig. 7).

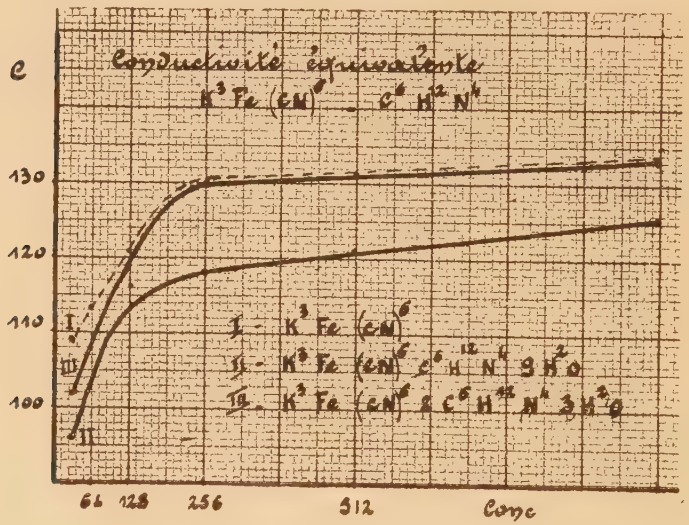


Fig. 7.

L'examen de ces courbes montre que le ferricyanure et le complexe $K^3Fe(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 3\ H^2O$ ont même conductivité équivalente à grande dilution, ce qui confirme la formule que nous avons attribuée au complexe du ferricyanure et de l'hexaméthylènetétramine.

Ferricyanure de Sodium.

Le ferricyanure de sodium $Na^3Fe(CN)^6$, que nous avons préparé d'après Bette (1) en oxydant le ferrocyanure par le chlore, est également susceptible de cristalliser avec l'hexaméthylènetétramine. Les cristaux obtenus, séchés à l'air et analysés, donnent :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,8756 gr.
Poids Fe^2O^3	0,1024 gr.
% Fe	8,2 %

Dosage de sodium :

Poids de substance	0,8756 gr.
Poids Na^2SO^4	0,2700 gr.
% Na	10,0 %

Dosage d'azote :

Poids de substance	0,1888 gr.
Volume N^2 (0,760)	47,4 cc.
% N^2	31,0 %

d'où l'on calcule : % azote correspondant à $C^6H^{12}N^4 = 18,7$.

L'analyse a surtout porté sur la détermination du rapport du ferricyanure à l'hexaméthylènetétramine. L'eau n'a pas été dosée directement pour les raisons que nous avons signalées lors de l'analyse du produit semblable obtenu avec le nitroprussiate. Elle a été évaluée par différence.

On peut donc admettre la composition :

% $C^6H^{12}N^4$	= 46,7
% $Na^3Fe(CN)^6$	= 41,2
% H^2O	= 12,1

(1) Bette. Ann. 23, 117 (1837).

qui correspond à la formule :

$$I\ Na^3Fe(CN)^6\ 2{,}2\ C^6H^{12}N^4\ 4{,}6\ H^2O$$

soit sensiblement : $Na^3Fe(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 4{,}5\ H^2O$

Ferricyanure de Lithium.

Si l'on examine du même point de vue le ferricyanure de lithium, on constate qu'il a la même aptitude à former un complexe avec l'hexaméthylènetétramine. En effet, si l'on fait cristalliser une solution de 2,5 gr. de ferricyanure de lithium (1) et de 9 gr. d'hexaméthylènetétramine, on obtient un précipité jaune clair immédiat ou plus exactement une émulsion qu'il est impossible de filtrer ; on peut du reste rendre cette opération possible par addition d'alcool, ce qui permet de l'essorer ; on le sèche à l'air et on le lave au chloroforme, ce qui permet d'enlever l'excès d'hexaméthylènetétramine qui n'est pas lié au ferricyanure.

L'analyse de ce produit donne les résultats suivants :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,4488 gr.
Poids Fe^2O^3	0,0620 gr.
% Fe	9,6 %

Dosage de lithium :

Poids de substance	0,4488 gr.

(1) Note. — Le ferricyanure de lithium a été obtenu par synthèse de la façon suivante : On traite le ferricyanure de potassium par l'acide chlorhydrique ; on extrait à l'éther ; l'acide ferricyanhydrique ne se sépare pas, dans l'éther, au même titre que l'acide ferrocyanhydrique, mais il se sépare une couche huileuse qu'on peut facilement recueillir et qui renferme l'acide ferricyanhydrique. Celui-ci dissout dans l'eau est neutralisé par le carbonate de lithium ; on concentre dans le vide et l'on obtient un produit bien cristallisé sous forme d'aiguilles rouges titrant 24 % Fe, 8,95 % Li, et correspondant à $Li^3Fe(CN)^6$.

Poids de Li^2SO^4 0,1210 gr.
% Li 3,44 %

Dosage d'azote total :

Poids de substance 0,1380 gr.
Volume de N^2 (0.760) 36,8 cc.
% N^2 33,3 %

ce qui permet d'établir que le produit renferme :

38,8 % $Li^3Fe(CN)^6$
49,5 % $C^6H^{12}N^4$
11,7 % H^2O

et répond à la formule :

$$Li^3Fe(CN)^6\ 2{,}12\ C^6H^{12}N^4\ 3{,}92\ H^2O$$

ce qui permet d'admettre :

$$Li^3Fe(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 4\ H^2O$$

avec une précision suffisante.

La teneur en eau, telle que nous l'exprimons par cette formule, ne saurait être très exacte. En effet, ayant dû laver le produit au chloroforme, nous avons été forcé de le sécher longtemps à l'air vers 30-35° et ceci peut l'avoir déshydraté partiellement. Du reste notre analyse a surtout porté sur la détermination du rapport entre le ferricyanure et l'hexaméthylènetétramine, rapport absolument indépendant de l'état d'hydratation du composé. L'eau n'a pas été dosée directement, mais seulement évaluée par différence.

Ferrocyanures de Potassium et de Sodium.

Poursuivant nos recherches et les étendant à d'autres complexes homogènes, nous avons alors abordé l'étude d'une série de ferrocyanures. En tout premier lieu, nous avons vérifié que le ferrocyanure de sodium ne donne

pas de composé avec l'hexaméthylènetétramine. Si, en effet, on fait cristalliser sous vide une solution de 5 gr. de ferrocyanure de sodium et de 6 gr. d'hexaméthylènetétramine dans 25 cc d'eau, on sépare, après 24 heures, des cristaux blancs qui, traités par l'acide sulfurique, ne donnent pas de formol; leur analyse donne 12 % Fe, 19,8 % Na, 36,8 % H^2O, ce qui correspond très sensiblement au ferrocyanure inchangé $Na^4Fe(CN)^6$ 10 H^2O qui exige 11,6 % Fe ; 19,1 % Na et 35 % H^2O. Il en est de même du ferrocyanure de potassium, comme l'avait déjà observé Ray et Sarkar (1).

Ferrocyanure de Lithium.

Le cas est tout différent si l'on passe au ferrocyanure de lithium (2). Si, à une solution de 3 gr. de ce ferrocyanure dans 20 cc d'eau, on ajoute 20 cc d'une solution contenant 6 gr. d'hexaméthylènetétramine, on obtient un précipité blanc immédiat que l'on dissout à chaud et que l'on fait cristalliser par refroidissement. Ce produit, essoré et séché à l'air, est analysé et donne :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,4228 gr.
Poids Fe^2O^3	0,0542
% Fe	9,0 %

Dosage de lithium :

Poids de substance	0,4228 gr.

(1) Say et Sarkar. J. Ch. Soc. 119, 392 (1921).

(2) Note. — On le prépare par synthèse en neutralisant l'acide ferrocyanhydrique par Li^2CO^3 ; on le cristallise sous vide et on le sèche à l'air. L'analyse indique % Fe = 13,6 ; % Li = 7,1, ce qui montre que l'on a sensiblement le produit $Li^4Fe(CN)^6$ 10 H^2O lequel exige 6,68 % Li et 13,35 % Fe.

Poids de Li^2SO^4	0,1538
% Li	4,60 %

Dosage d'azote total :

Poids de substance	0,1620 gr.
Volume N^2 (0,760)	43,0 cc.
% N^2	33,2 %

ce qui correspond à

42,9 % $Li^4Fe(CN)^6$
49,2 % $C^6H^{12}N^4$
7,9 % H^2O

et permet de calculer la formule :

$$Li^4Fe(CN)^6\ 1{,}97\ C^6H^{12}N^4\ 2{,}46\ H^2O$$

et d'admettre :

$$Li^4Fe(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 2{,}5\ H^2O$$

Ferrocyanures d'Ammonium.

On voit par ces trois derniers exemples que la possibilité que présentent les ferrocyanures de former des complexes de second ordre avec l'hexaméthylènetétramine dépend essentiellement de la nature des cations. Nous nous sommes alors demandé comment se comporteraient, dans ces conditions, le ferrocyanure d'ammonium et les différents ferrocyanures alcalino-ammoniacaux dont nous avons pu nous procurer la série suivante :

1° Le ferrocyanure tétra-ammoniacal $(NH^4)^4Fe(CN)^6$ que nous avons préparé en neutralisant l'acide ferrocynahydrique par l'ammoniaque. La solution concentrée sous vide et traitée par l'alcool méthylique donne un produit bien cristallisé contenant 16,8 % Fe, 21,8 % NH^4 et seulement 0,04 % Na, d'où le rapport :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } NH^4} = \frac{1}{4,05}$$

Nous avions encore un ferrocyanure fourni par la Maison Poulenc qui correspond également à un sel tétra-ammoniacal, puisqu'il contient 17,1 % Fe pour 21,6 % NH^4 ; mais il renferme encore 4,4 % Na et correspondrait sensiblement à la formule $(NH^4)^{3,9}\,Na^{0,6}\,Fe(CN)^6$.

2° Le ferrocyanure diammoniaco-dipotassique de formule $K^2(NH^4)^2\,Fe(CN)^6$ que l'on prépare d'après Bette (1) en dédoublant le ferrocyanure de plomb par le carbonate d'ammonium ; après filtration du carbonate de plomb, on traite le filtrat par l'alcool et l'on obtient ainsi, après concentration dans le vide, un produit jaune clair bien cristallisé qui titre 17,2 % Fe, 28,2 % N^2 et 11,1 % NH^4, ce qui donne le rapport :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } NH^4} = \frac{1}{2,05}$$

3° Le ferrocyanure ammoniacal-trisodique $Na^3NH^1\,Fe(CN)^6$ fourni par la Maison de Häen (2), et qui titre 13,7 % Fe, 18,2 % Na et 5,1 % NH^4, d'où les rapports :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } NH^4} = \frac{1}{1,05}$$

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre d'atomes Na}} = \frac{1}{2,9}$$

Le produit correspond donc très sensiblement à $Na^3(NH^4)Fe(CN)^6$.

(1) Bette. Ann. 23, 121 (1837). (L'auteur dit obtenir $Fe^2(CN)^6\,3\,N^2H^8(CN)^2\,6\,H^2O$.)

(2) Les produits livrés par les Etablissements Poulenc et la Maison de Häen étaient vendus sous le nom de Ferrocyanure d'ammonium pur.

Tous ces sels sont susceptibles de former des combinaisons avec l'hexaméthylènetétramine, mais ce ne sont pas des complexes de second ordre comme dans le cas du ferrocyanure de lithium par exemple ; l'hexaméthylènetétramine déplace partiellement le cation ammonium et l'on obtient finalement un mélange de ferrocyanures d'hexaméthylènetétramine, de sodium et d'ammonium comme le montrent les résultats analytiques suivants.

A. — Le ferrocyanure tétra-ammoniacal, traité avec l'hexaméthylènetétramine comme à l'ordinaire, laisse déposer par cristallisation un produit blanc qui, séché à l'air, est analysé par la méthode habituelle :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,4078 gr.
Poids Fe^2O^3	0,0614
% Fe	10,5 %

Dosage d'azote :

Poids de substance	0,1980 gr.
Volume N^2 (0,760)	61,2 cc.
% N^2	38,8 %

Dosage d'ammonium :

Poids de substance	0,7188 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	30,2 cc.
% NH^4	7,55 %

Ces résultats permettent de calculer :

% hexaméthylènetétramine = 43

d'où les rapports :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules Hexa}} = \frac{1}{1,64}$$

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } NH^4} = \frac{1}{2,24}$$

ce qui fait que l'on peut adopter la représentation (1) :

$$(NH^4)^{2,24}\ Fe(CN)^6\ 1,64\ C^6H^{12}N^4\ nH^2O$$

Le produit fourni par Poulenc, et qui correspond aussi à un ferrocyanure tétra-ammoniacal avec encore des sels de sodium comme impureté, donne une combinaison semblable avec l'hexaméthylènetétramine ; en effet, on titre dans cette combinaison 9% Fe, 2,3 % Na, 9,5 % NH^4 et 38 % N^2, ce qui permet de calculer les rapports que représente la formule :

$$(NH^4)^{3,3}\ Na^{0,62}\ Fe(CN)^6\ 1,88\ C^6H^{12}N^4$$

Le sel de départ n'étant pas pur, il est évident que l'on ne peut tirer aucun résultat certain de ces dosages puisqu'ils se rapportent, sans doute, à une substance hétérogène.

B. — Le ferrocyanure de de Häen, qui correspond à la formule $Na^3NH^4Fe(CN)^6$, cristallisé comme précédemment, donne un produit dans lequel l'analyse montre les résultats suivants :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,6690 gr.
Poids Fe^2O^3	0,2068 gr.
% Fe	11,0 %

Dosage d'ammonium :

Poids de substance	0,6456 gr.
Volume $HCl\frac{n}{10}$ absorbé	6,7 cc.
% NH^4	1,86 %

(1) Note. — Dans cette série de substances, nous nous sommes borné à déterminer le rapport entre le ferrocyanure et l'hexaméthylènetétramine, la teneur en eau du produit n'ayant en somme qu'une importance relative et en tout cas aucune influence sur le rapport entre les constituants principaux du complexe.

Dosage de sodium :

Poids de substance	0,6690 gr.
Poids de Na^2SO^4	0,3194 gr.
% Na	15,4 %

Dosage d'azote :

Poids de substance	0,1660 gr.
Volume N^2 (0.760)	36,2 cc.
% N^2	27,2 %

d'où % azote correspond à $C^6H^{12}N^4 = 7,3$

% $C^6H^{12}N^4 = 18,5$

ceci permet d'établir les rapports :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } NH^4} = \frac{1}{0,57}$$

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombres d'atomes Na}} = \frac{1}{3,4}$$

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } C^6H^{12}N^4} = \frac{1}{0,67}$$

et d'adopter la formule :

$$(NH^4)^{0,57}\ Na^{3,4}\ Fe(CN)^6\ 0,67\ C^6H^{12}N^4\ nH^2O$$

C. — Enfin le ferrocyanure diammoniaco-dipotassique $(NH^4)^2K^2Fe(CN)^6$ a donné, dans des conditions semblables avec l'hexaméthylènetétramine, un composé sur lequel nous avons fait les analyses suivantes :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,4604 gr.
Poids Fe^2O^3	0,0578 gr.
% Fe	8,8 %

Dosage d'ammonium :

Poids de substance	0,3808 gr.

Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	4,28 cc.
% NH^4	2,02 %

Dosage de potassium :

Poids de substance	0,4604 gr.
Poids K^2SO^4	0,1940 gr.
% K	18,8 %

Dosage d'azote :

Poids de substance		0,2010 gr.
Volume N^2	(0.760)	40,6 cc.
% N		25,2 %

d'où l'on calcule :

% d'azote correspondant à $C^6H^{12}N^4 = 10,3$

% $C^6H^{12}N^4 = 25,8$

ce qui implique les rapports :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre d'atomes K}} = \frac{1}{3,6}$$

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } NH^4} = \frac{1}{0,7}$$

$$\frac{\text{Nombre d'atomes Fe}}{\text{Nombre de molécules } C^6H^{12}N^4} = \frac{1}{1,18}$$

que représente la formule :

$$(NH^4)^{0,7}\ K^{3,6}\ Fe(CN)^6\ 1,18\ C^6H^{12}N^4\ n\,H^2O$$

Ces résultats analytiques montrent bien que l'hexaméthylènetétramine déplace l'ammoniac de ses combinaisons ferrocyanées. Du reste ce mécanisme est encore confirmé par d'autres faits. En tout premier lieu on perçoit, au cours de la cristallisation de tous ces ferrocyanures avec l'hexaméthylènetétramine, une odeur nette d'ammoniac qui indique bien que celui-ci est mis en

liberté. De plus, alors que tous les ferrocyanures alcalins, aussi bien que les ferrocyanures alcalino-ammoniacaux envisagés, sont neutres au tournesol (seul le ferrocyanure tétra-ammoniacal est très légèrement acide), les solutions aqueuses des combinaisons de ces derniers avec l'hexaméthylènetétramine sont très fortement acides ; nous avons même pu doser l'acidité et l'on trouve les résultats suivants :

Pour $(NH^4)^{2,25}$ $Fe(CN)^6$ 1,69 $C^6H^{12}N^4$ équiv. ac. : 2

Pour $(NH^4)^{0,7}$ $K^{3,1}$ $Fe(CN)^6$ 1,22 $C^6H^{12}N^4$ équiv. ac. : 1

Pour $(NH^4)^{0,69}$ $Na^{3,38}$ $Fe(CN)^6$ 0,5 $C^6H^{12}N^4$ équiv. ac. : 0,5

ceci montre que l'on a affaire à des sels d'hexaméthylènetétramine qui en solution aqueuse s'hydrolisent facilement pour donner un sel acide.

Ce déplacement de l'ammoniac par l'hexaméthylènetétramine est en somme assez surprenant, puisque cette base organique est une base très faible, mais il est conforme à la règle de Berthollet puisque l'hexaméthylènetétramine est moins volatile que l'ammoniac.

Pour voir si cette propriété était très générale et s'appliquait à tous les sels d'ammonium, nous avons fait cristalliser du chlorure et du sulfate d'ammonium, avec l'hexaméthylènetétramine ; or, dans ces deux cas, la solution reste neutre et l'on ne perçoit à aucun moment l'odeur d'ammoniac. Il semble en somme que cette substitution de NH^4 par $C^6H^{12}N^4$ soit particulièrement facile dans le cas des cyanures complexes d'ammonium parce que les liaisons ioniques sont plus faibles que dans les sels simples.

Résumé.

Pour résumer l'ensemble de ces résultats, nous rappellerons que le nitroprussiate, les ferricyanures alcalins et le ferrocyanure de lithium sont capables de donner des complexes de second ordre par cristallisation avec l'hexaméthylènetétramine. Par contre, nous avons pu montrer que les ferrocyanures de potassium, de sodium et d'ammonium n'en donnent pas; ces derniers ne présentent que le déplacement de l'ammoniac par l'hexaméthylènetétramine qui, pourtant, est une base très faible.

Au cours de cette étude, nous avons pu modifier les formules de constitution données à certains de ces composés par Ray et Sarkar et préparer les complexes de second ordre suivants :

$1\ Na^2\ Fe^{III}(CN)^5NO\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 6\ H^2O$
$1\ K^3\ Fe^{III}(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 3\ H^2O$
$1\ Na^3Fe^{III}(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 4{,}5\ H^2O$
$1\ Li^3Fe^{III}(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 4\ H^2O$
$1\ Li^4Fe^{II}(CN)^6\ 2\ C^6H^{12}N^4\ 2{,}5\ H^2O$

et les ferrocyanures d'hexaméthylènetétramine correspondant sensiblement aux formules :

$(NH^4)^{2,24}\ (C^6H^{12}N^4)^{1,64}\ Fe(CN)^6\ n\ H^2O$
$(NH^4)^{0,7}\ (C^6H^{12}N^4)^{1,18}\ K^{3,6}\ Fe(CN)^6\ n\,H^2O$
$(NH^4)^{0,57}\ (C^6H^{12}N^4)^{0,67}\ Na^3\ Fe(CN)^6\ n\,H^2O$

Remarques.

Dans cette série de sels, on constate presque toujours que la solubilité du produit obtenu est plus faible que celle des cyanures complexes alcalins. La solubilité la plus faible a été présentée par les sels de lithium aussi

bien dans le cas de l'acide ferrocyanhydrique que dans celui de l'acide ferricyanhydrique (1).

Dans leur ensemble, toutes ces combinaisons semblent être analogues aux composés obtenus par Cumming (2) avec la pyridine, l'isoquinoléine et le ferrocyanure de Na. Dans la série des ferrocyanures où la grande symétrie de l'anion est probablement la cause de la faible aptitude à former des complexes de second ordre avec l'hexaméthylènetétramine, on doit attribuer la formation d'un tel composé dans le cas du sel de lithium, non pas au cation Li, mais à l'anion. En effet, nous avons vérifié, et ceci est conforme avec les données de la littérature, que le cation lithium forme des complexes d'addition avec l'hexaméthylènetétramine dans le cas des sels simples, mais l'indice de coordination est toujours $\geqslant 1$; on en peut déduire que, si l'aptitude à former des complexes de second ordre dans le cas du ferrocyanure de lithium $Li^4Fe(CN)^6$ dépendait du cation, le nombre de molécules d'hexaméthylènetétramine de coordination serait supérieur ou égal à 4 et non égal à 2 comme nous l'avons observé. Il semble que dans ce cas la possibilité de former de tels composés, soit une propriété de l'anion, mais dépendant très vraisemblablement encore de la densité électrostatique de l'espace où les cations sont disposés.

(1) Note. — La détermination de la solubilité du complexe ferrocyanure de lithium-hexaméthylènetétramine, nous a donné 53 gr. dans 1.000 cc. d'eau à 20°, soit 0,092 mol. gr./litre. Or, celle du carbonate de lithium est 13,3 gr./litre, soit 0,179 mol. gr./litre; en sorte que dans 1 litre de solution saturée, on a, dans le cas du complexe ferrocyanure de lithium-hexaméthylènetétramine, 2,57 gr. de lithium et dans le cas du carbonate de lithium 2,51 gr. de lithium.

(2) Cumming. J. Chem. Soc. 123, 2457 (1923).

Dans le cas du nitroprussiate, la formation du complexe de second ordre ne dépend que d'une manière très indirecte de l'oxyde azotique de la molécule. La facilité avec laquelle les ferricyanures donnent un complexe semblable prouve que la propriété d'addition appartient à l'anion ferricyané et que la nature d'anion complexe hétérogène ne semble pas exercer d'effet spécifique.

Nous avons recherché si, peut-être, dans la classe des ferrocyanures, le caractère hétérogène du complexe se traduirait par une aptitude plus grande à donner des composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine et nous avons étudié à ce point de vue l'amino-, l'aquo- et le nitroso-ferrocyanure. Les deux premiers ont donné des résultats peu nets, la grande altérabilité de ces produits nous conduisant toujours à des mélanges dans lesquels il était difficile de caractériser un complexe d'addition. Par contre, le nitroso-ferrocyanure de sodium a conduit à un produit cristallisé contenant très nettement de l'hexaméthylènetétramine comme constituant; cependant ce produit est difficile à obtenir à l'état pur et nous avons renoncé à en faire une étude plus approfondie. Il semble bien, du reste, que les ferrocyanures hétérogènes soient plus aptes que les complexes homogènes correspondants, à former des composés d'addition ; c'est ainsi que Muller a pu obtenir un complexe de second ordre de carbonyl-ferropentacyanure de sodium et de semi-carbazine (1), alors qu'il essayait de prouver la constitution cétonique du complexe carbonylé par la formation de semi-carbazone.

NOTE I. — Un dernier point abordé dans cette étude

(1) Muller. Bull. (3) 33, 945 (1905).

a été l'action des combinaisons organiques carbonylées simples sur le nitroprussiate. On sait par les travaux d'Hofmann (1) que l'acétone, représentant particulièrement spécifique de cette classe de composés, le réduit et le transforme entre autres en aquo-ferrapentacyanure. Il y avait lieu de se demander si, en tout premier lieu, au cours de cette action il ne se formait pas un composé d'addition du nitroprussiate et de la combinaison carbonylée. Les travaux de Werner et Pfeiffer ont montré combien de telles combinaisons peuvent donner facilement des produits d'addition par le groupement carbonylé, ce qui se traduit qualitativement par un effet d'halochromie. D'autre part, Hofmann signale une combinaison de la thiourée avec le nitroprussiate (voir page 8), réaction qu'il interprète par une addition à l'azote de l'oxyde azotique de la thiourée sous sa forme thiocarbonidique.

Il est cependant probable que cette combinaison appartienne à la classe des combinaisons d'addition, le groupement C=S se rapprochant à ce point de vue du groupement C=O.

1° Nous avons étudié dans cet ordre d'idées l'action de l'urée sur le nitroprussiate de sodium dans diverses conditions d'alcalinité et de température, mais nous ne sommes jamais parvenu à isoler un produit ayant les caractères d'une combinaison d'addition.

2° Par contre, l'acétamide donne visiblement une réaction, mais les produits auxquels nous sommes parvenu n'ont jamais pu être analysés parce qu'ils étaient trop peu homogènes.

---

(1) Hofmann. Ann. 312, 12 (1900).

3° La semi-carbazine, mise en solution dans aussi peu d'eau que possible et additionnée à une solution de nitroprussiate dans très peu d'eau diluée par de l'alcool éthylique et maintenue à — 10°, donne une coloration rouge et après plusieurs heures un produit rouge qui précipite. Ce produit est filtré, lavé à l'alcool froid et séché sous vide; il s'altère d'ailleurs très vite et nous n'en avons jamais réuni assez pour en faire l'analyse.

NOTE II. — Etant donné la facilité avec laquelle l'anion thiosulfate forme des complexes, on pourrait s'attendre à ce qu'il présente la particularité de déplacer la molécule d'oxyde azotique dans le nitroprussiate de sodium avec au moins autant de facilité que le sulfite de soude.

Nous avons essayé de provoquer cette transformation dans des conditions très variées :

1° D'abord en mélangeant des solutions neutres des deux sels à froid.

Par évaporation dans le vide on réobtient les deux sels inchangés ;

2° Par mélange au bain-marie, le résultat de la concentration dans le vide est le même ;

3° En effectuant le mélange en présence de Na^2CO^3, on ne parvient également pas à un produit de substitution de l'oxyde azotique par l'anion thiosulfurique.

Nous avons également cherché à introduire cet anion dans l'aminoprussiate. Ici, à froid, déjà il y a réaction, la solution se colore en vert foncé, mais par l'évaporation on ne peut pas caractériser de produit correspondant avec certitude à un individu chimique nouveau.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LE NITROPRUSSIATE

On sait que si l'on traite un ferrocyanure par l'acide sulfurique concentré, on retrouve tout l'azote sous forme de sulfate d'ammonium, le carbone sous forme de CO et que l'on obtient en outre du sulfate de fer et du sulfate alcalin (1).

$$Na^4Fe(CN)^6 + 6\ H^2SO^4 + 6\ H^2O =$$
$$3\ (NH^4)^2\ SO^4 + FeSO^4 + 2\ Na^2SO^4 + 6\ CO$$

On a une réaction analogue en partant d'un ferricyanure avec la seule différence qu'on obtient en plus de l'anhydride carbonique CO^2 dont on attribue la formation au pouvoir oxydant du fer trivalent.

$$2\ Na^3Fe(CN)^6 + 11\ H^2SO^4 + 13\ H^2O =$$
$$6\ (NH^4)^2\ SO^4 + 2\ FeSO^4 + 3\ Na^2SO^4 + 11\ CO + CO^2$$

Que se passe-t-il si l'on soumet le nitroprussiate à un traitement semblable ? Bhaduri observa (2) que dans ces conditions on obtient de l'oxyde d'azote NO, de l'oxyde de carbone CO, des traces d'anhydride sulfureux SO^2, des traces d'acide cyanhydrique HCN et un sel d'ammonium; mais cet auteur ne donne aucun résultat analytique et par conséquent n'indique aucun sens précis de la réaction. Nous avons tenu à préciser ce travail et

(1) Treadwell. Trait. Chim. Anal. I, 342 (1925).
(2) Bhaduri. Zeit. Anorg. Chem. 84, 95 (1913). — C. (1914), I, 767.

nous nous sommes demandé tout d'abord si le groupement NO sortait quantitativement du complexe sous forme d'oxyde d'azote et si les 5 N restant se retrouvaient sous forme de sel d'ammonium.

Pour faire cette étude, nous plaçons un poids connu de nitroprussiate hydraté dans un tube vertical relié d'une part à un générateur à anhydride carbonique sans air et d'autre part à un azotomètre rempli de potasse à 40 %. On chasse l'air du tube en faisant passer un courant de CO^2; on ajoute alors au nitroprussiate 4 cc d'acide sulfurique concentré par un entonnoir à robinet et l'on chauffe à 150-200° pendant cinq heures. On constate au début un très rapide dégagement de gaz qui s'arrête après un certain temps emplissant partiellement l'azotomètre.

Dans ces gaz, on dose l'oxyde azotique NO par absorption dans le sulfate ferreux et l'oxyde de carbone CO par absorption dans le chlorure cuivreux ammoniacal ; ce qui reste dans l'azotomètre après ces dosages est à considérer comme de l'azote, CO^2, HCN et éventuellement NO^2 et SO^2 formés ayant été absorbés dans la potasse. Les résultats de ces analyses sont condensés dans le tableau suivant :

Poids substance	NO trouvé	CO trouvé	N^2 trouvé	NO théorique
0,0948 gr.	5,2 cc	34,0 cc	1,5 cc	7,1 cc
0,1354	7,3	48,6	2,2	10,1

CO théorique	N Corresdant à NO trouvé	N total trouvé	N corresdant à NO théoriq.	Excès d'azote
34,6 cc	2,6 cc	4,1 cc	3,55 cc	0,55 cc
51,0	3,65	5,8	5,05	0,75

On voit par ces chiffres que les 5 C de $Na^2Fe(CN)^5NO$ 2 H^2O se retrouvent sous forme d'oxyde de carbone CO (une très petite différence entre les valeurs : CO théorique et CO trouvé, montre toutefois qu'il se forme aussi un peu de CO^2). On constate d'autre part qu'on ne retrouve qu'environ 73 % de NO; par contre, il y a de l'azote dans les gaz recueillis et, en somme, aux erreurs d'expérience près, on retrouve tout l'azote du groupement NO du nitroprussiate partiellement sous forme d'oxyde azotique et partiellement sous forme d'azote libre.

Le résidu du traitement à l'acide sulfurique est dilué et repris dans un ballon de 500 cc surmonté d'une colonne à billes et on distille en présence de soude caustique afin de doser l'ammoniac. Les résultats analytiques obtenus montrent que l'azote des 5 CN de la molécule se retrouvent quantitativement sous forme de sel d'ammonium. En effet

Poids de Nitroprussiate	Vol. H Cl $\frac{n}{10}$ absorbé	% NH^3 trouvé	% N^2 trouvé	% N^2 théorique	Erreurs relatives
0,1145 gr	19,3 cc	28,8 %	23,6 %	23,5 %	+ 0,42 %
0,0948	15,8	28,4	23,2	—	— 1,2
0,1354	22,5	28,4	23,2	—	— 1,2
0,2147	35,9	28,5	23,4	—	— 0,42
0,1150	19,2	28,5	23,4	—	— 0,42

Ceci étant définitivement établi, consultons à nouveau les travaux de Woringer (1). Cet auteur nous apprend qu'en traitant du ferrocyanure de potassium au bain d'huile à 180° par l'acide sulfurique concentré, il pro-

(1) Woringer. Inaugural Dissertation-Würzburg (1913).

voque l'hydrolyse de 1 CN et prépare ainsi le carbonyl-ferrocyanure $K^3\ Fe(CN)^5CO$ déjà décrit par Muller (1) Nous nous sommes demandé s'il était possible, par un traitement semblable mais plus modéré, d'hydrolyser 1 CN du nitroprussiate sans toucher au groupement NO, et préparer ainsi un nitroso-carbonyl-ferro-tétracyanure $K^2\ [Fe^{II}(CN)^4CO\ NO]$ ou $K\ [Fe^{III}(CN)^4NO\ CO]$.

Afin de résoudre ce problème nous avons traité un poids déterminé de nitroprussiate comme précédemment, mais en n'opérant qu'à 120-130° pendant une heure seulement. Dans ces conditions on ne produit pas une démolition complète du produit. L'analyse des produits gazeux dégagés indique :

Poids substance	NO trouvé	CO trouvé	N^2 trouvé	NO théorique
0,1402 gr.	7,3 cc	17,4 cc	1,6 cc.	10,5 cc.
0,1278	5,6	24,3	2,1	9,63

CO théorique	N corresdant à NO trouvé	N total trouvé	N corresdant à NO théoriq.	% N retrouvé
52,5 cc	3,65 cc	5,25 cc	5,25 cc	100,0 %
48,1	2,8	4,9	4,82	100,2

Donc, quoique l'altération ne soit pas complète (on ne retrouve que 30 à 50 % de la quantité totale de CO) tout l'azote de NO est sorti du complexe. Le groupement NO est déplacé avant l'hydrolyse des CN et ceci suffit pour montrer qu'on ne peut espérer obtenir de cette façon un nitroso-carbonyl-ferro-tétracyanure.

(1) Muller. CR. 104, 995 (1887). — Ann. Ch. (6), 17, 94 (1887). — Bul. (3), 29, 24 (1903).

Nous nous sommes demandé si le nitroprussiate pouvait, par décomposition à l'acide sulfurique, conduire à un carbonyl-ferrocyanure comme un autre complexe homogène du fer. Pour vérifier ce point, nous avons traité, comme le fait Woringer, 15 gr. de nitroprussiate déshydraté par 50 cc d'acide sulfurique concentré au bain d'huile à 180°; dans ces conditions nous constatons un fort dégagement gazeux qui s'amorce vers 120° et se calme assez rapidement; nous laissons alors une à deux heures à 180° et nous refroidissons. Une masse blanche se sépare de l'acide; on filtre sur un creuset à fond poreux et on lave à l'alcool, puis on sèche au dessicateur sur l'acide sulfurique dans le vide. Cette substance blanche s'altère et bleuit légèrement à l'air et surtout à l'humidité; elle est soluble dans l'eau à chaud; elle ne donne pas de réaction de nitroprussiate et seulement une très faible réaction de complexe ferrocyané; par contre elle renferme les ions suivants : Fe''', Fe'' $NH^{4'}$, Na' et $SO^{4''}$, de plus la solution est fortement acide.

L'analyse complète de ce produit a été faite de la manière suivante : nous avons dosé le fer par précipitation à l'ammoniaque et calcination en Fe^2O^3, le sodium sous forme de sulfate après avoir séparé le fer et chassé les sels ammoniacaux, l'azote total par combustion d'après Dumas, l'ammoniac par distillation et le sulfate sous forme de $BaSO^4$; nous déterminons d'autre part l'acidité en traitant une partie de la substance par Na^2CO^3 et en mesurant le volume de CO^2 dégagé, la coloration jaune de la solution rendant le dosage volumétrique impossible ; la teneur en carbonyl est détermi-

née par décomposition pyrogénée et absorption du CO dégagé; enfin nous déterminons l'humidité par dessiccation à 110° et la teneur en produits volatils par calcination.

Dosage de fer :

Poids de substance	0,7360 gr.
Poids Fe^2O^3	0,1480 gr.
% Fe	14,0 %
% $Fe^2(SO^4)^3$	50.0 %

Dosage de sodium :

Poids de substance	0,7360 gr.
Poids Na^2SO^4	0,0644 gr.
% Na	2,82 %
% Na^2SO^4	8,7 %

Dosage d'ammonium :

Poids de substance	0,9096 gr.
Volume HCl $\frac{n}{10}$ absorbé	28,7 cc.
% NH^4	5,7 %
% N	4,45 %
% $(NH^4)^2SO^4$	21,0 %

Dosage d'azote :

Poids de substance	0,2280 gr.
Volume N^2 (0.760)	9,0 cc.
% N	4,9 %

Dosage de sulfate :

Poids de substance	0,3199 gr.
Poids $BaSO^4$	0,5804 gr.
% H^2SO^4	76,0 %

Dosage d'acidité :

Poids de substance	0,1534 gr.
Volume CO^2 (0.760)	6,75 cc.
% H^2SO^4	19,2 %

Dosage de carbonyle :

Poids de substance	1,7600 gr.
Volume CO (0.760)	2,2 cc.
% $Na^3Fe(CN)^5CO$	1,6 %

Dosage d'humidité :

Poids de substance	1,1962 gr.
Perte de poids :	0,0090 gr.
% humidité	0,75 %

Perte à la calcination :

Poids de substance	0,7246 gr.
Perte de poids :	0,5058 gr.
% Substances volatiles	69,0 %

Toutefois un point est douteux dans ces dosages; la détermination du composé carbonylé ne saurait être certaine. Les dosages d'azote et d'ammonium montrent bien qu'il y a un excès d'azote qui doit correspondre à environ 1,6 % de cyanure complexe, mais on ne peut affirmer que c'est du carbonyl-ferro-pentacyanure ; en effet, si nous avons seulement le ferrocyanure, du fait que notre produit renferme encore une quantité appréciable d'acide, le traitement thermique donnera encore de l'oxyde de carbone par réaction de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure. A part cette restriction, l'ensemble de ces dosages permet d'attribuer au produit obtenu par traitement du nitroprussiate à l'acide sulfurique, la constitution suivante :

$Fe^2(SO^4)^3$	50,0
Na^2SO^4	8,7
$(NH^4)^2SO^4$	21,0
H^2SO^4	19,2
Humidité	0,75
Cyanure complexe	1,6
	101,25 (1)

Ces résultats montrent que, dans les conditions où nous avons opéré, on décompose totalement le nitroprussiate.

Nous avons espéré avoir de meilleurs résultats en conduisant plus doucement l'action de l'acide sulfurique et, dans de nouveaux essais, nous avons chauffé le mélange de nitroprussiate et d'acide à 120° seulement pour amorcer la réaction. Dès que le dégagement gazeux se manifeste, on cesse de chauffer et l'on attend qu'il se calme de lui-même. Il se sépare encore dans ces conditions un produit blanc qu'on filtre et qu'on lave à l'alcool ; et ce produit donne par pyrogénation :

Poids de substance	Volume NO	Volume CO	Volume N^2
0,3932 gr.	0 cc	2,0 cc	0 cc
0,7848	0	3,5	0,7

Ce qui montre qu'il n'y a pas de complexe nitrosé

(1) *NOTE. — En admettant ces valeurs, si l'on calcule tout le sulfate en H^2SO^4 on obtient:*

% H^2SO^4 total calculé = 77,6

or % H^2SO^4 total dosé = 76,0

en calculant tout ce qu'on peut perdre par calcination (H^2SO^4, $(NH^4)^2SO^4$, SO^3 du sulfate de fer, etc..., on obtient:

Perte à la calcination: calculé = 70,9 %

Perte à la calcination: dosé = 69,0

Ces coïncidences confirment encore la composition donnée plus haut.

dans le produit analysé. Le volume de CO dégagé correspondrait à 6,4 et 5,6 % de carbonyl, mais on ne peut conclure d'une façon certaine pour les raisons que nous avons signalées précédemment. En outre, les proportions de carbonyl-ferrocyanure possible sont trop faibles pour qu'on puisse espérer en faire la séparation.

Action du mélange Sulfo-nitrique

Il nous reste à voir ce qu'il faut penser de l'assertion de Bhaduri (1) qui dit que, si l'on traite du nitroprussiate par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, on obtient un produit blanc qui, traité par l'eau, se décompose en donnant des vapeurs nitreuses. Nous avons repris ces expériences (dont il n'est d'ailleurs donné aucun détail dans le compte rendu publié dans les *Zeit. Anorg. Chem.*) en traitant 15 gr. de nitroprussiate déshydraté par un mélange de 25 cc d'acide sulfurique concentré et 25 cc d'acide nitrique fumant, évitant ainsi la présence d'eau susceptible de décomposer le produit de réaction. Nous chauffons au bain d'huile et nous constatons que, comme lorsque l'on traite par l'acide sulfurique seul, le dégagement de CO s'amorce à 120°, accompagné ici d'une formation abondante de vapeurs rutilantes. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, on laisse refroidir et on filtre. On a une masse pâteuse difficile à filtrer; cette substance reprise par l'eau dégage effectivement des vapeurs nitreuses mais, traitée par l'éther, l'alcool ou un diluant quelconque, elle donne encore lieu au même dégagement gazeux et il reste une substance blanche, facile à filtrer, soluble

(1) Bhaduri. Zeit. Anorg. Chem. 84, 95 (1913). — C. (1914), I, 767.

dans l'eau et renfermant, comme dans le cas précédent $Fe^{\cdots}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, Na', $NH^{4'}$, $SO^{4''}$ plus $NO^{3'}$. Il est donc probable que tout se passe sensiblement comme si l'acide sulfurique agissait seul; mais les gaz ne peuvent se dégager facilement à travers la masse pâteuse produite et ils y restent inclus, lorsque l'on ajoute un diluant la viscosité diminue et les gaz s'échappent alors facilement. Si ceci est exact, CO, aussi bien que NO, doit rester inclus dans la masse et sortir lorsqu'on dilue. C'est ce que nous vérifions en traitant une partie du produit par de l'alcool et en analysant les gaz dégagés et recueillis dans un nitromètre; nous retrouvons en effet :

1,5 cc. NO
2,0 cc. CO
1,7 cc. N^2

Ces résultats confirment donc bien l'interprétation que nous avons donnée.

CHAPITRE V

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU NITROPRUSSIATE

L'étude de la décomposition thermique du nitroprussiate conduisit Etard et Bémond à admettre l'existence d'un ferro-tétracyanure résultant d'une transformation qu'ils représentent par l'équation :

$$Na^2Fe(CN)^5NO\ 2\ H^2O =$$
$$Na^2Fe(CN)^4 + CN + NO + 2\ H^2O$$

Nous avons dit par ailleurs combien l'existence d'un tel tétracyanure était surprenante si l'on envisage la facilité avec laquelle les complexes hétérogènes pentacyanés se transforment en ferrocyanure. Hofmann (1) en a donné une preuve très nette en étudiant l'aquo-ferro-pentacyanure ; il constate en effet que ce sel répond à la formule $Na^3Fe^{II}(CN)^5\ 6\ H^2O$ mais que 5 molécules d'eau s'enlèvent très facilement au-dessous de 80° ; la sixième ne peut être enlevée qu'à température plus élevée, et son départ correspond, du reste, à la décomposition du produit avec formation de produits bleus qui sont des cyanures ferroso-ferriques ; ceci montre, d'une part, que l'aquo-ferro-pentacyanure est un complexe hexacoor-

(1) Hofmann. Ann. 312, 12 (1900).

donné qui doit s'écrire $Na^3[Fe^{II}(CN)^5H^2O]\,5\,H^2O$ et, d'autre part, que sa décomposition donne des complexes hexacoordonnés. Nous-même, au cours de l'étude des produits obtenus par la réduction électrolytique, nous avons pu montrer combien les complexes hétérogènes pentacyanés se transforment facilement en donnant la forme hexacyanée. Nous tenons à mentionner que l'existence d'un complexe ferro-tétracyané présente un grand intérêt au point de vue des théories actuelles sur la structure des sels complexes. Les déductions de Magnus (1), Van Arkel et de Boer (2), établissent que les complexes de métaux bivalents présentent la stabilité la plus grande pour la forme tétracoordonnée. Or, il est remarquable que seuls Etard et Bémond signalent la formation d'un ferro-tétracyanure ; ceci nous a incité à grouper un nombre de faits expérimentaux suffisants pour admettre ou réfuter l'existence d'un tel composé ; c'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude que nous développons ici.

Etard et Bémond (3), chauffant du nitroprussiate à l'abri de l'air dans un bain de vapeur de soufre à 440°, obtenaient un produit, couleur chamois, qui contenait :

27,3 % Fe

22,5 % Na

Il est évident que ces résultats analytiques sont en parfait accord avec la formule :

$$Na^2[Fe(CN)^4$$

qui exige 27,2 % Fe et 22,3 % Na.

---

(1) Magnus. Zeit. Anorg. Chem. 124, 289 (1922).
(2) Van Arckel et de Boer. Physica. 8, 145 (1928).
(3) Etard et Bémont. CR. 99, 1026 (1884).

Dans les gaz dégagés au cours de cette transformation les auteurs dosent :

51 % NO
36 % $(CN)^2$
13 % N^2

et admettent que l'azote provient de la réaction de l'oxyde azotique sur le cyanogène.

Se basant sur ces résultats, ils représentent la décomposition thermique du nitroprussiate par :

$$Na^2\,Fe(CN)^5\,NO\,2\,H^2O =$$
$$Na^2Fe(CN)^4 + NO + CN + 2\,H^2O$$

En fait, si le dosage du produit résiduaire permet, à première vue, d'envisager celui-ci comme un tétracyanure, l'analyse des gaz de réaction donne des résultats qui ne sont pas en accord avec la représentation ci-dessus; du reste, cette analyse ne donne pas toute satisfaction. L'azote trouvé, qui ne saurait provenir d'une dissociation du cyanogène à 440°, non plus que de l'oxyde azotique puisqu'on ne retrouve pas de péroxyde d'azote indiquant la formation d'oxygène à un moment quelconque, doit nécessairement provenir de l'action oxydante de l'oxyde azotique sur le cyanogène. Par conséquent, il doit être accompagné de la formation d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique :

$$(CN)^2 + 2\,NO = 2\,CO + 2\,N^2$$
$$(CN)^2 + 4\,NO + 2\,CO^2 + 3\,N^2$$

Or, ni CO ni CO^2 n'ont été dosés et l'on ne peut tirer aucune conclusion certaine de l'analyse gazométrique telle que l'ont effectuée Etard et Bémond.

Le présent travail a pour objet la revision de ces expériences, et comportera l'étude analytique du produit

résiduaire, des gaz dégagés et l'étude de la marche de la décomposition thermique du nitroprussiate que l'on peut suivre en notant la vitesse du dégagement gazeux au cours de cette transformation.

Partie expérimentale.

Nos premiers essais ont été faits en entraînant, d'une façon continue, les gaz produits par la réaction. Nous chauffons 0,1802 gr. de nitroprussiate déshydraté à 440° au bain de plomb dans un courant d'anhydride carbo-

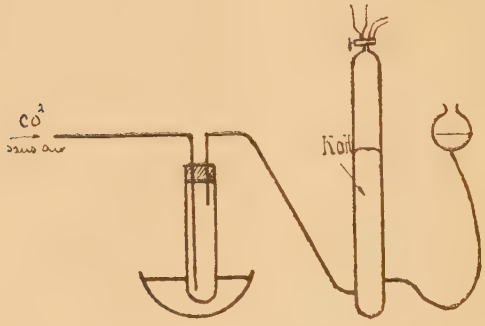


Fig. 8.

nique, les gaz dégagés sont recueillis dans un azotomètre rempli de potasse qui retiendra le cyanogène et l'anhydride carbonique. (Fig. 8.)

On constate que le dégagement gazeux s'amorce vers 200° et est très intense pendant la première demi-heure ; puis il s'arrête, et après cinq heures, on peut considérer que la décomposition est terminée. Au cours de l'opération, la température a varié de 200° à 400°. On recueille pendant cette décomposition 17,5 cc de gaz, contenant :

9,0 cc. NO soit 51,5 %
1,5 cc. CO soit 8,5 %
7,0 cc. N^2 soit 40,0 %

volumes mesurés à 20° sous 750 m/m.

La présence d'azote et d'oxyde de carbone indique que l'oxyde azotique agit comme oxydant sur le cyanogène.

Or, pour former 1,5 cc CO, il a fallu 1,5 cc NO et ceci a donné 1,5 cc N^2 (1).

Il y a donc 7 — 1,5 = 5,5 cc d'azote qui proviennent de l'oxydation du cyanogène en anhydride carbonique (2). Pour former 5,5 cc d'azote par cette réaction il a fallu 7,33 cc d'oxyde azotique. En faisant ces corrections, on voit que la décomposition thermique du nitroprussiate a donné :

$$9 + 7{,}33 + 1{,}5 = 17{,}83$$

soit 16,4 cc NO mesurés à 0 sous 760 m/m.

Or, 0,1802 gr. du produit traité devraient en donner 15.4 ; c'est dire qu'aux erreurs d'expérience près, on retrouve tout l'oxyde azotique, partiellement sous forme de NO 53,7 % de la valeur théorique) et partiellement sous forme d'azote (46,3 %).

Le produit solide résultant de cette transformation est une masse couleur beige qui, soumise à l'analyse, donne les résultats suivants :

Dosage de fer :

Poids de substance	0,6614 gr.
Poids Fe^2O^3	0,2544 gr.
% Fe	26,9 %

Dosage de sodium :

(1) Note. — D'après l'équation $(CN)^2 + 2\,NO = 2\,CO + 2\,N^2$.
(2) Note. — D'après $(CN)^2 + 4\,NO = 2\,CO^2 + 3\,N^2$.

Poids de substance	0,6614 gr.
Poids Na^2SO^4	0,4802
% Na	23,6 %

Dosage d'azote :

Poids de substance	0,2382 gr.
Volume N^2 (0,760)	53,6 cc.
% N^2	28,2 %

Ces valeurs sont très comparables à celles qu'obtenaient Etard et Bemond et concordent bien avec les valeurs théoriques calculées d'après $Na^2_Fe(CN)^4$ comme il ressort du tableau suivant :

	Valeurs trouvées	Na^2 Fe $(CN)^4$	Valeurs données par Etard et Bémon
% Fe	26,9	27,2	27,3
% Na	23,6	22,3	22,5
% N^2	28,2	27,2	—

Nous avons repris ces expériences en faisant varier la durée du traitement thermique afin de voir si ce facteur a une influence sur la constitution du produit résiduaire. Nous ne pouvions espérer mener à bien ces essais dans l'appareil que nous avons décrit précédemment et dont il est difficile de maintenir longtemps la température constante ; nous avons opéré dans un appareil représenté par le schéma ci-dessous. (Fig. 9.)

Une ampoule en verre *A* est reliée à un manomètre *M* par l'intermédiaire d'un tube *t* sur lequel sont soudées deux dérivations *d* et *d'* munies de robinets. L'une d'elles est reliée à une burette à mercure et permet le prélèvement du gaz à un moment quelconque de l'opération

(ceci en vue d'essais que nous exposerons par la suite) l'autre est en communication avec une trompe à vide. Les différentes parties de l'appareil, entièrement en verre, sont soudées afin d'éviter l'emploi de joints en caoutchouc et d'obtenir une étanchéité parfaite.

On place dans l'ampoule un poids connu de nitroprus-

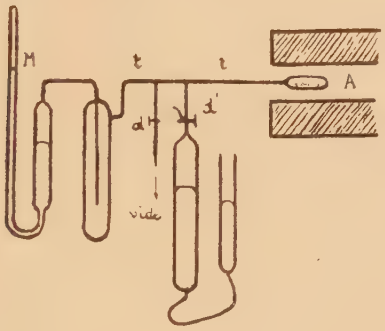


Fig. 9.

siate déshydraté et on la chauffe à 440° au four électrique en faisant le vide dans l'appareil pendant les premières heures afin d'éliminer les gaz au fur et à mesure de leur formation. Après 2 ou 3 heures, on ferme le robinet *d*, ce qui isole l'appareil de l'atmosphère et l'on peut suivre les variations de pression sur le manomètre. On abandonne alors l'appareil à 440° pendant 15, 25, 100 heures, etc...

On constate, dans ces conditions, que la pression ne varie pas à l'intérieur de l'appareil, ou du moins qu'elle se stabilise très vite. Ceci montre que le dégagement gazeux se produit pendant les premières heures, et que, si des transformations se produisent par la suite, elles

ne s'accompagnent pas de dégagement de produit gazeux. Du reste, rien n'indique pareilles transformations puisque les analyses des produits résiduaires résultant d'un traitement de 5, 15, 25 et 300 heures, montrent que la composition reste sensiblement constante :

	Valeurs trouvées après				$Na^2Fe(CN)^4$	Valeurs données par Etard et Bémond
	5 H.	15 H.	25 H.	300 H.		
°/₀ Fe	26,9	27,3	27,0	27,8	27,2	27,3
°/₀ Na	23,6	22,5	22,3	22,6	22,3	22,5
°/₀ N	28,2	27,0	26,8	28,5	27,2	—

Mais, ces résultats, malgré la faible amplitude des variations des valeurs obtenues, ne correspondent pas nécessairement au tétracyanure qu'avaient envisagé Etard et Bémond. En effet, si l'on examine au microscope le produit de réaction, on constate qu'il n'est pas homogène et qu'il présente, à côté de particules brunes, des particules bleues abondantes. De plus, si l'on humecte cette masse avec de l'eau, sur le porte-objet du microscope, on obtient, après évaporation de celle-ci, une auréole de cristaux blancs qui, traités par le chlorure ferrique, donnent la réaction caractéristique du bleu de Prusse. De même, par addition de nitrate d'argent, on obtient le précipité blanc, insoluble dans l'ammoniac, caractéristique du ferrocyannure.

Le produit est particulièrement soluble dans l'eau ; la solution est neutre au tournesol, ce qui montre qu'elle ne contient pas de cyanure alcalin libre ; par contre elle contient du ferrocyanure. En outre, la partie insoluble renferme un cyanure ferroso-ferrique ; en effet, traitée

par la potasse à 10 % à l'ébullition, elle donne une solution de ferrocyanure et un précipité d'hydroxyde de fer. Si l'on dose cet hydroxyde de fer correspondant évidemment au cation d'un complexe ferrocyané, on trouve :

pour 1,0190 gr. de produit insoluble

0,1650 gr. Fe^2O^3

soit 11,3 % Fe

ce qui montre que 42 % de la totalité du fer dosé dans le produit de décomposition du nitroprussiate ne se trouvent pas sous forme d'anion ferrocyanure mais sont engagés dans une combinaison semblable au sel de Williamson $Na^2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)^6]$

Il est clair que ces faits : existence de ferrocyanure dans le produit de réaction et présence de fer dédoublable par les alcalis, dans le résidu insoluble, ne sont pas expliqués par l'hypothèse de la formation d'un ferrotétracyanure. Il nous semble préférable d'admettre que la décomposition thermique du nitroprussiate ne s'accompagne que de la formation de dérivés de l'acide ferrocyanhydrique, donc de cyanures hexacoordonnés, partiellement de ferrocyanure de sodium et partiellement de sels de fer, probablement ferreux de l'acide ferrocyanhydrique. En représentant la réaction de cette façon, on conçoit immédiatement comment il se fait que l'eau, à froid, permette la séparation de ferrocyanure alcalin et que le dédoublement avec la potasse donne de l'hydroxyde de fer. Il semble cependant que le résidu de dégradation thermique soit, en fonction du temps à 440°, le siège de transformations correspondant probablement à un regroupement des restes cyanés. En effet, sur un produit chauffé sous vide seulement une vingtaine d'heures, le

fer dédoublable correspond à 11,3 %, ce qui représente 42 % de fer total, tandis que sur un échantillon ayant été soumis pendant 240 heures à l'action de la température le fer dédoublable ne correspond plus qu'à 6,35 %, soit 22,2 % du fer total.

Dans un autre essai de 300 heures, nous avons cherché à caractériser les proportions des parties solubles et insolubles ; pour cela, sur le produit restant, nous prélevons 0,2808 gr. que nous reprenons par 150 cc d'eau au bain-marie ; après 1/2 heure, on filtre sur un creuset à fond poreux et l'on dose l'insoluble :

Poids de substance	0,2808 gr.
Poids de produit insoluble	0,0906 gr.
% insoluble	32,4 %

Le filtrat est traité par le sulfate de zinc; le précipité obtenu, qui se rapporte évidemment à 0,2808 gr. de substance, filtré, lavé et séché, est brûlé avec du chromate de plomb par la méthode de Dumas pour le dosage d'azote :

Poids de substance	0,2808 gr.
Volume N^2 (0.760)	41,2 cc.
% $Na^4Fe(CN)^6$	66,3

Or, le produit contient 100 — 32,4 = 67,6 % de substances solubles qui sont donc, comme le montre le dosage précédent, aux erreurs d'expérience près, uniquement constitués de ferrocyanure.

Les proportions obtenues doivent être nécessairement variables d'un essai à l'autre suivant la durée de la décomposition thermique. Ceci se conçoit facilement si l'on prend en considération les résultats des recherches récentes sur la dégradation thermique des cyanures complexes de fer et portant sur le ferrocyanure d'ammo-

nium ; Brill et March (1) qui ont montré, par les spectres de rayons X, que le résidu stable à haute température était $[Fe(CN)^2]^3$.

D'autre part, on ne saurait attribuer à la formation de sel de Williamson, considéré comme $Na^2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)^6]$ un rôle important dans la réaction car, depuis les dernières recherches dans le domaine des cyanures complexes de métaux lourds (2), il semble y avoir des raisons sérieuses d'envisager ces produits comme étant des composés polynoyautés, c'est-à-dire, dans lesquels chaque atome de métal lourd est en liaison au même titre que les autres avec les anions cyanés. Le type le plus simple est vraisemblablement $[Fe(CN)^2]^3$.

Etude du dégagement gazeux accompagnant la dégradation thernique du Nitroprussiate.

Nos recherches préliminaires, à ce sujet, ont montré que l'oxyde azotique agit comme oxydant sur le cyanogène ; nous avons voulu préciser cette réaction et nous l'avons étudiée en mesurant le rapport des volumes de cyanogène, d'azote et d'oxyde azotique qu'on obtient en fonction du temps et de la température dans le traitement thermique du nitroprussiate.

Nous utilisons, pour cette recherche, l'appareil décrit précédemment (fig. 9) qui permet de prélever les gaz et de les analyser au cours de la réaction. Dans les gaz recueillis, nous dosons par absorption dans la potasse la somme du cyanogène et de l'anhydride carbonique, et

(1) Brill et March. Zeit. Phy. Ch. 133, 455 (1928).

(2) Reilhlen et Zimmermann. Ann. 451, 75 (1926). — Ann. 469, 30 (1929).

l'oxyde azotique par lavage au permanganate acide ; le volume restant est constitué d'oxyde de carbone et d'azote. Il faut opérer à basse température pour éviter le violent dégagement gazeux qui, étant trop rapide, ne permettrait pas entre deux prélèvements, de faire l'analyse des gaz. Aussi opère-t-on d'abord vers 230° et ce n'est que vers la fin que l'on pousse la température à 440°. Nous avons condensé dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Temps	Durée du Prélèvement	Température	Volume total	Volume $(CN)^2 + CO^2$
60 minutes	60 minutes	225°	23,0 cc	7,2 cc
90	30	230	28,4	8,0
110	20	265	32,4	8,4
135	25	205	29,6	9,6
160	25	240	32,0	11,2
175	15	245	28,0	10,2
195	20	260	27,8	9,8
230	35	305	31,0	10,4
320	90	440	11,2	6,4

Volume NO	Volume $N^2 + CO$	% $(CN)^2 + CO^2$	% NO	% $N^2 + CO$
10,4 cc	5,4 cc	31,3 %	45,2 %	23,5 %
12,2	8,2	28,2	43,0	28,8
15,6	8,4	25,9	48,2	25,9
15,6	4,4	32,6	52,7	14,7
16,2	4,6	35,0	50,7	14,4
14,2	3,6	36,4	50,8	12,8
12,8	5,2	35,3	46,0	18,7
8,4	12,2	33,6	29,1	39,3
0,0	4,8	57,0	0,0	43,0

Ce tableau souligne bien l'action oxydante de l'oxyde azotique et montre en outre que cet effet devient très important quand la température s'élève au-dessus de 300° ; mais il ne permet pas de vérifier les équivalences envisagées dans l'équation de transformation qui demande 1/2 volume de $(CN)^2$ pour 1 volume de NO. En effet, s'il se dégage du cyanogène dans cette transformation, ceci n'est possible que s'il s'est produit une réduction d'un des composants de la molécule primitive ; c'est évidemment le fer qui est le plus susceptible de prendre 1 électron à l'anion CN' qui, dès lors, se transforme en cyanogène. La transformation élémentaire peut se représenter par :

$$Fe^{+++} + \ominus \rightarrow Fe^{++}$$
$$CN' - \ominus \rightarrow 1/2\,(CN)^2$$

Cependant, qualitativement, on voit que si l'on tient compte de la présence d'anhydride carbonique avec le cyanogène, la quantité de cyanogène trouvée ne doit pas être éloignée de la moitié de celle d'oxyde azotique ; ceci tout au moins dans la première période de la décomposition.

Comme on ne peut songer à empêcher les réactions entre les différents gaz formés par la décomposition et que, d'autre part, l'analyse complète de gaz prélevés est très longue, nous avons cherché à vérifier la correspondance $(CN)^2$—NO en recueillant la totalité des gaz fournis par la dégradation du nitroprussiate à 440°. Pour cela on utilise l'appareil précédent mais on relie d'abord l'ampoule au manomètre afin de suivre, pendant la période de décomposition, la variation de la pression. Les résultats obtenus en traitant 1,265 gr. de nitroprussiate

déshydraté, permettent, en portant les pressions, en ordonnées et les temps en abcisses, d'obtenir les courbes suivantes : (Fig. 10.)

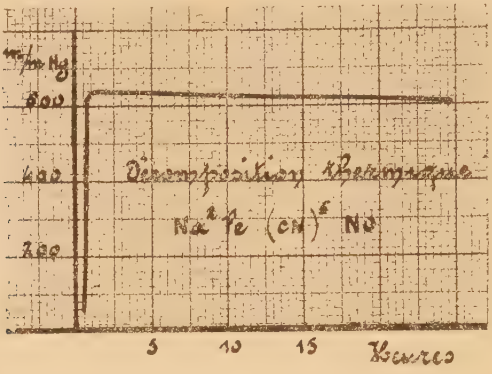


Fig. 10.

Après vingt-sept heures, on prélève les gaz et on les soumet à l'analyse. Ils contiennent :

% $(CN)^2 + CO^2$	37,5 %
% NO	37,5 %
% CO	8,1 %
% N^2	17,0 %

En calculant d'après l'excès d'azote par rapport à l'oxyde de carbone la quantité d'anhydride carbonique formé et en corrigeant, d'après les valeurs obtenues pour CO et CO^2, les valeurs d'oxyde azotique et de cyanogène obtenues, on établit que la réaction a dû donner :

	Valeurs obtenues	Valeurs théoriques
$(CN)^2$	31,5 %	33,3 %
NO	58,5	66,6

Les résultats de l'analyse des gaz ne permettent pas

de vérifier avec exactitude l'équation donnant les correspondances, entre le cyanogène et l'oxyde azotique. Les causes d'erreurs inévitables sont d'une part la polymérisation du cyanogène dont nous donnerons la preuve par l'ensemble des études suivantes et, d'autre part, l'interréaction des produits gazeux conduisant en dehors de la formation d'azote, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique à des produits solides colorés en brun foncé qui se déposent dans certaines parties de l'appareil.

Décomposition thermique du Ferrocyanure.

Si l'on traite dans l'appareil précédent 0,9398 gr. de ferrocyanure de sodium déshydraté, on constate que le dégagement gazeux est très faible. La variation de la pression en fonction du temps telle qu'elle ressort du tableau ci-dessous :

Temps	Pression
0	17,3 ‰ Hg
7 h.	18,0
24 h.	19,0
48 h.	19,4
72 h.	19,2
96 h.	19,7
165 h.	19,8

peut se représenter par la courbe I (Fig. 11) :

La variation de pression n'est d'ailleurs attribuable qu'à la formation de 3,5 cc de gaz contenant 0,8 cc de cyanogène.

Le produit n'est pas altéré, il est entièrement soluble dans l'eau et ne présente pas de particules colorées, indices de décomposition.

Il est interessant de comparer la courbe de decomposition du ferrocyanure à la courbe de decomposition du nitroprussiate dans le cas où l'on enlève les gaz de la reaction. On etablit celle-ci en chauffant le nitroprussiate deshydrate à 440° et en faisant le vide pendant les cinq premières heures, ensuite on relie l'ampoule de

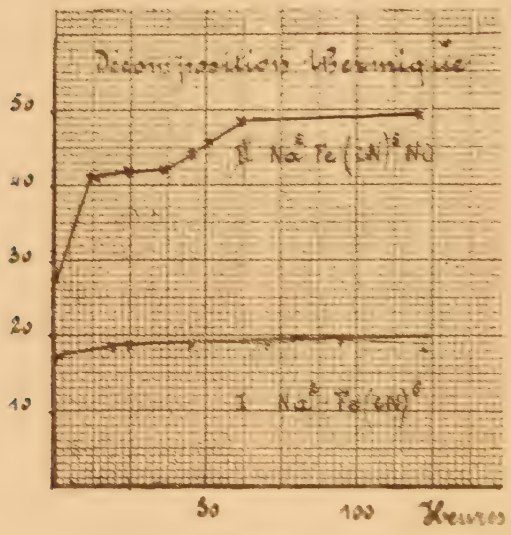


Fig. 11.

décomposition au manomètre et l'on suit la variation de la pression en fonction du temps :

Temps	Pression
0 h.	27 m Hg
15 h.	41
24 h.	42
36 h.	42
45 h.	44

Temps	Pression
50 h.	46 m/m Hg
60 h.	48
120 h.	49
165 h.	49

Reportés sur le graphique précédent (Fig. 11) ces résultats donnent la courbe II.

On voit par là que, pendant les cinquante premières heures, il se produit encore une réaction, très faible d'ailleurs, puisque, dès qu'on a fermé l'appareil, il ne se dégage plus que 4 cc de gaz (cette quantité est d'ailleurs trop faible pour que le dosage d'azote du produit résiduaire permette de la constater). Mais, après cinquante heures, il n'y a plus formation de gaz et les deux courbes montrent une analogie complète entre le comportement du ferrocyanure et celui du résidu de décomposition du nitroprussiate. Nous avons là un fait de plus qui montre que ce dernier se décompose en donnant des complexes hexacyanés et rien dans toutes nos observations ne nous permet de conclure à l'existence d'un ferro-tétracyanure.

Décomposition thermique du Ferricyanure.

Si l'on traite le ferricyanure de potassium, recristallisé et sec, à 440° dans une ampoule reliée à un manomètre, le vide ayant été fait dans l'appareil avant de chauffer, on constate que la pression croît rapidement pendant la première demi-heure pour redescendre graduellement ensuite.

Les variations de pression observées en fonction du temps sont résumées dans le tableau suivant :

Temps	Pression
0 h.	13 $^{m/m}$ Hg
0 h. 05 m.	145
1 h.	125
16 h. 30 m.	70
25 h.	59
46 h.	48
60 h.	46
84 h.	40
134 h.	32
228 h.	24

et peuvent être représentées par la courbe ci-dessous (Fig. 12) :

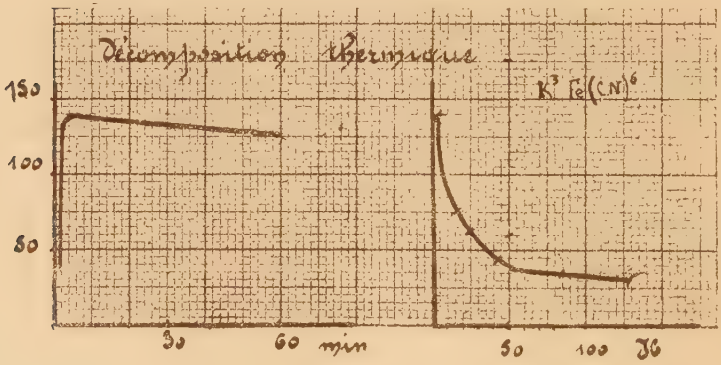


Fig. 12.

Les gaz dégagés au cours de cette transformation sont uniquement constitués par du cyanogène. Pour faire l'analyse, on relie directement l'ampoule de décomposition à une burette à gaz ; on peut, de cette façon, prélever la totalité des gaz dégagés et dès que la réaction cesse, on peut les séparer de la masse résiduaire par un

simple jeu de robinet et éviter ainsi toute transformation ultérieure (fig. 13). On constate, de cette façon, que :

Pour 1,8260 gr. de $K^4Fe(CN)^6$

On obtient	23,9 cc.	de gaz
Après passage dans KOH	0	
donc	23,9 cc.	de $(CN)^2$
Volume de l'ampoule	10, cc.	
Volume de $(CN)^2$ dégagé	33,9 cc.	

Or, si le pouvoir oxydant de la totalité du fer trivalent

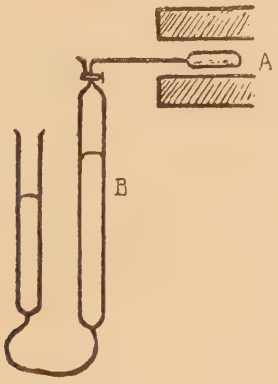


Fig. 13.

du ferricyanure se manifestait, on devrait obtenir 62 cc de cyanogène. Le rendement n'est donc que 54,7 %, ce qui tendrait à prouver que la moitié du fer reste à l'état trivalent.

La courbe représentée, figure 12, montre d'une façon très nette qu'il se produit une contraction régulière. Si l'on analyse, après 200 heures le produit restant dans l'appareil, on constate qu'il est constitué par une masse bleue noire, partiellement soluble. La solution n'est pas

alcaline, ce qui prouve qu'il n'y a pas de cyanure libre ; par contre, elle donne une forte réaction de ferrocyanure mais ne renferme pas de ferricyanure. En dosant le fer, l'azote, le potassium et l'insoluble dans ce résidu, on obtient :

	Valeurs trouvées	$K^3 Fe(CN)^6$
% Fe	17,1	17,0
% K	35,8	35,7
% N^3	25,6	25,6
% Insoluble	18,3	0

Ceci prouve, qu'après l'opération on retrouve dans la masse tous les constituants du début, ce qui implique nécessairement que tout le cyanogène dégagé a dû être fixé par le résidu solide ou se polymériser.

Si l'on fait l'analyse, après un traitement de 27 heures, le résultat se montre tout différent. Dans ce cas, le dosage d'azote donne 23,5 %, soit une perte de 2,1 %. Par contre, on recueille 24 cc de cyanogène pour 2 gr. de produit et ceci doit entraîner une perte de 1,7 % d'azote, soit très sensiblement la valeur trouvée. En plus, la solution est alcaline, ce qui prouve la présence de cyanure libre.

On peut conclure ici que la dégradation thermique du ferricyanure de potassium se traduit initialement par une réaction d'oxydation de l'anion CN^- par l'atome de fer trivalent. Le dégagement de cyanogène n'a probablement, à cette température, que cette origine ; et l'on retombe sur des complexes hexacyanés du fer ferreux. Les réactions de regroupements des anions cyanogènes dans le résidu sont probablement assez lentes ; c'est pourquoi on

y constate, en arrêtant l'opération, après 27 heures, la présence de cyanure libre.

La forme de la courbe des pressions s'interprète aisément par une polymérisation du gaz cyanogène. Du reste ce fait explique également le rendement médiocre en cyanogène (53,7 % de la valeur théorique). En effet, d'après Troost et Hautefeuille, on sait que le cyanogène se transforme en paracyanogène à haute température.

La réaction :

$$(CN)^2 \rightleftarrows (CN)^n + Q$$

correspond sensiblement à un système régi par la loi d'action de masse. Nous avons calculé — ce qui, du reste, n'a qu'une signification peu précise — en appliquant la formule de l'Isochore de Van t'Hoff, la pression partielle de cyanogène en présence de paracyanogène à 440° et nous avons trouvé qu'elle est de 5 ‰ environ.

Dès lors, on conçoit que dans un système chimique, siège d'un abondant dégagement de cyanogène à température élevée, la plus grande partie de ce dernier doit se polymériser, et ceci est vérifié par la décroissance régulière de la courbe.

L'expérience nous a permis de fixer plus exactement ce point. En effet, on peut supposer, comme conséquence immédiate, que la vitesse de polymérisation est d'autant plus grande que la pression partielle du cyanogène est plus élevée. De sorte que, si l'on produit la décomposition du ferricyanure dans une atmosphère de cyanogène, la courbe des pressions partielles doit descendre plus rapidement; c'est ce que nous vérifions dans l'expérience suivante. Nous utilisons un appareil (Fig. 14) constitué d'une ampoule de décomposition *A*

reliée à un manomètre *M* par un tube sur lequel sont soudées une tubulure *d* reliée à la trompe à vide et une ampoule *B* contenant du cyanure mercurique. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on le remplit de cyanogène en chauffant le cyanure mercurique; puis, fermant le robinet *r*, on isole l'appareil et le cyanogène qu'il contient à la pression *P*. On chauffe l'ampoule *A*

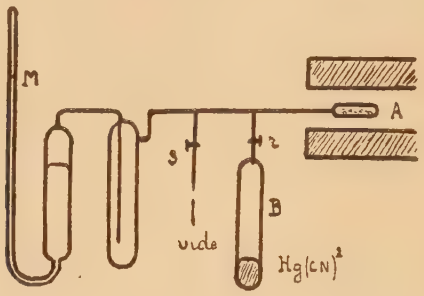


Fig. 14.

au four électrique à 440° et l'on suit la décroissance de la pression :

Temps	Pression
0 h.	274 m/m = pression de $(CN)^2$
0 h. 30 m.	352
2 h.	332
5 h.	284
24 h.	210
51 h.	178

On voit par là que la décomposition du ferricyanure donne du cyanogène puisque la pression passe de 274 à 352 m/m; mais que celui-ci se condense puisqu'après trente minutes la pression décroît. Or, la quantité de cyanogène qui se condense est plus grande que la quan-

tité qu'a fournie la décomposition, c'est évidemment là un effet qui ne saurait être attribuable qu'à la polymérisation. Du reste, l'examen du graphique suivant (Fig. 15) où l'on a porté la courbe de décomposition du ferricyanure dans le vide (courbe I) et celle de la décomposition du ferricyanure dans une atmosphère de cya-

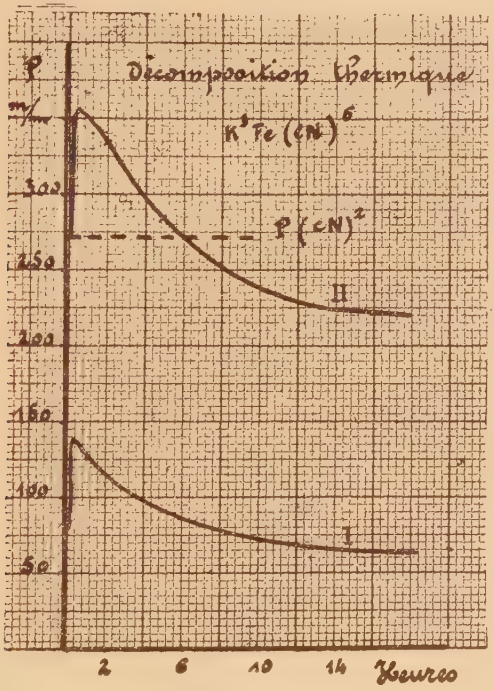


Fig. 15.

nogène (courbe II) montre que dans ce dernier cas la vitesse de polymérisation est plus rapide, ce qui vérifie ce que nous avons avancé.

Cette polymérisation se manifeste du reste sur la constitution du produit analysé après cinquante et une

heures; il titre 16,4 % Fe et 26,7 % N^2, alors qu'avant le traitement il contient 17 % Fe et 25,6 % N^2, ce qui montre qu'il s'est enrichi en azote.

Comme la réaction du paracyanogène est fortement exothermique, on doit s'attendre à un effet important de catalyse sur la vitesse de cette réaction. Pour nous faire une idée sur ce point, nous avons rempli l'appareil précédent de cyanogène en ne mettant aucune matière pulvérulente solide dans l'ampoule chauffée. Nous constatons que, dans ce cas, la polymérisation est extrêmement faible.

Temps	Pression
0 h.	461 m/m Hg
24 h.	455
120 h.	460

Il n'y a d'ailleurs que très peu de paracyanogène sur les parois de l'ampoule.

L'ensemble de ces faits montre bien que le ferricyanure ou ses produits de dégradation thermique exercent un effet de catalyse très intense sur la polymérisation du cyanogène.

Dès lors, on peut conclure que cet effet de polymérisation se manifeste déjà sur le cyanogène au moment de sa formation dans le cas de la décomposition du ferricyanure et ainsi s'explique le déficit en cyanogène observé. Du reste, il y a un exemple classique montrant cette grande tendance du cyanogène à la polymérisation, c'est sa préparation à partir de cyanure mercurique où l'on obtient des quantités considérables de paracyanogène.

Le ferricyanure n'est pas seul à accélérer la for-

mation du paracyanogène ; nous avons pu observer un phénomène analogue avec le ferrocyanure et le résidu de décomposition du nitroprussiate comme le montrent les études suivantes.

Polymérisation du Cyanogène par le Ferrocyanure.

Nous avons déjà montré que le ferrocyanure ne se décompose pas lorsqu'on le maintient à 440°, même pendant 300 heures. Mais si on le chauffe dans une atmosphère de cyanogène, il provoque la condensation de celui-ci :

Temps	Pression
0	427 m/m Hg
64 h.	361 m/m

Si l'on reprend par l'eau la masse résiduaire, on constate qu'il y a une quantité appréciable de produit insoluble constitué par du paracyanogène.

Polymérisation du Cyanogène par le résidu de dégradation thermique du Nitroprussiate.

Nous utilisons pour cette étude le résidu de décomposition du nitroprussiate par un traitement de 300 heures à 440°. Chauffé dans une atmosphère de cyanogène, il provoque une polymérisation appréciable comme il ressort du tableau suivant :

Temps	Pression
0 h.	468 m/m Hg
20 h.	421
44 h.	375
68 h.	347

On peut facilement se rendre compte de ces effets

catalyseurs sur la vitesse de polymérisation du cyanogène, en examinant les courbes suivantes qui résument toutes les études précédentes (Fig. 16).

Ces courbes sont établies en portant les temps en abcisses et les pressions de cyanogène en ordonnées.

La courbe I représente la variation de pression des gaz dans le cas de la décomposition de 1,4378 gr. de nitroprussiate à volume constant à 440°.

La courbe II se rapporte à la décomposition du ferricyanure dans les mêmes conditions.

La courbe III représente la décomposition du ferricyanure dans une atmosphère de cyanogène.

La courbe IV se rapporte au cas où l'on traite le résidu de la décomposition du nitroprussiate dans une atmosphère de cyanogène.

Et enfin la courbe V se rapporte à la variation de pression du cyanogène chauffé à volume constant sur du ferrocyanure, alors que la courbe VI représente la décomposition du ferrocyanure et que la courbe VII se rapporte au cas où le cyanogène est maintenu à 440° sans masse de contact.

Ces dernières courbes montrent d'une façon nette l'effet catalyseur des masses de contact sur la condensation du cyanogène en paracyanogène et nous permettent d'admettre qu'il se produit un phénomène du même ordre dans le cas de la décomposition des sels complexes ferricyanés. Ceci explique en particulier, dans le cas de la décomposition thermique du nitroprussiate, l'allure descendante de la courbe. Dans le cas où l'on enlève les gaz à mesure de leur formation (courbe VIII), la courbe ne présente pas de partie descendante, ce qui s'explique évidemment par l'absence de

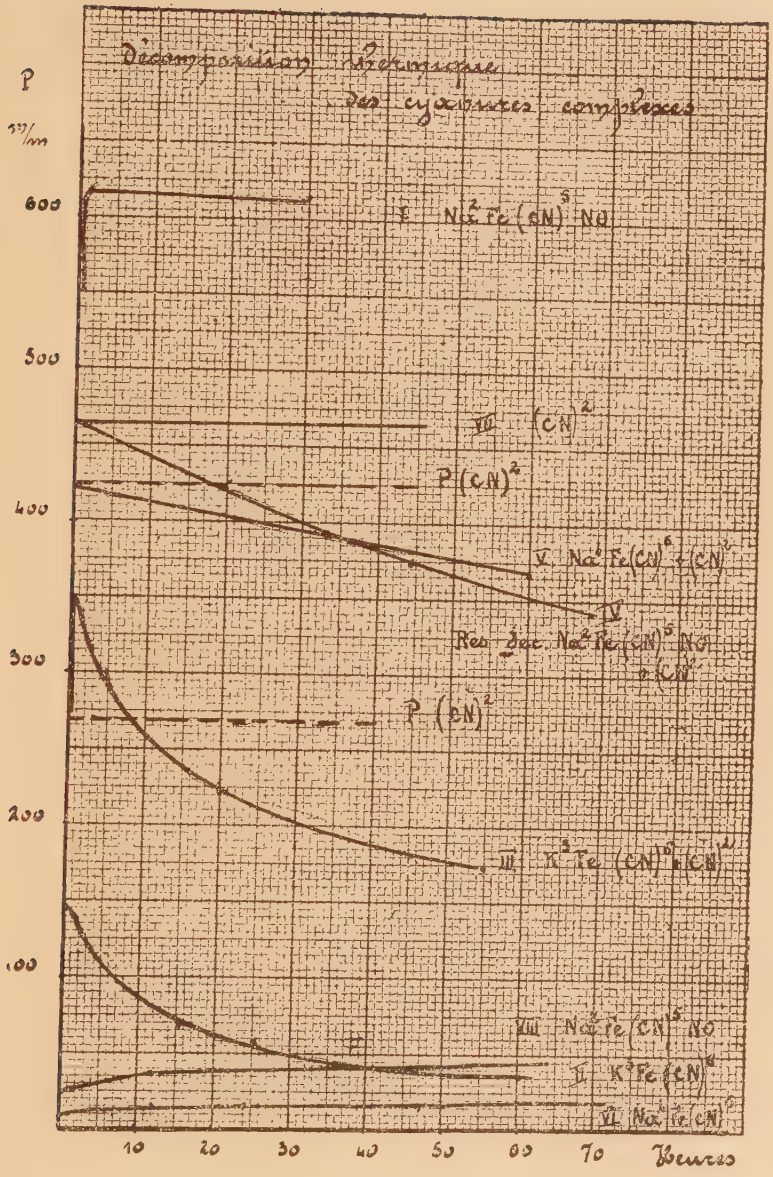

Décomposition thermique des cyanures complexes
P
m/m
600
500
400
300
200
100
10
20
30
40
50
60
70
Heures
P (CN)²
P (CN)²
P (CN)²

Fig. 16.

cyanogène; par contre, elle présente une irrégularité vers la cinquantième heure et l'on peut supposer que la légère augmentation de pression est due à une dépolymérisation partielle du paracyanogène qui a dû se former dans la première phase de la décomposition du nitroprussiate.

CHAPITRE VI

ACTION DU PHOSGÈNE ET DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES CYANURES COMPLEXES

Toutes les études faites jusqu'alors sur les complexes hétérogènes ont montré que les réactions de substitution sont relativement très faciles dans le noyau et portent seulement sur un groupement. Il est encore remarquable que l'on n'ait pas pu isoler de complexe tétracyané ayant alors dans le noyau, outre les 4 CN, deux autres groupements, identiques ou différents. Partant du ferrocyanure, par exemple, on ne peut faire que le dérivé mononitrosé par traitement à l'acide nitrique, et l'acide sulfurique ne saponifie qu'un CN, d'après Woringer (1), et ne conduit jamais à un complexe polycarbonylé. Nous avons pu montrer, par ailleurs, que si l'on essaie une telle saponification sur le nitroprussiate, la mobilité de la molécule d'oxyde azotique ne permet pas de faire la synthèse d'un nitroso-carbonyl-ferro-tétracyanure. Cet ensemble de faits tend à prouver que l'un des six groupements constituant le noyau, est lié d'une façon plus labile à l'atome central et prend part plus facilement que les autres aux réactions; et ceci reste vrai dans le cas des

(1) Woringer. Inaugural. Dissertation-Würzburg (1913).

complexes homogènes. Toutefois, sur ces derniers, et sur le ferrocyanure en particulier, les réactions de substitution sont difficiles ; on ne connaît d'exemple que la synthèse du nitroprussiate faite par action de l'acide nitrique sur le ferrocyanure (1) et celle du complexe carbonylé que Muller a pu réaliser en traitant une solution de ferrocyanure par l'oxyde de carbone en tube scellé à 130°, pendant quatre-vingts heures (2); encore n'est-ce pas là une simple réaction de substitution puisque l'eau intervient comme agent de saponification suivant la réaction :

$$K^4Fe(CN)^6 + CO + 2\,H^2O =$$
$$K^3Fe(CN)^5CO + NH^3 + H\,CO^2K$$

C'est cependant un exemple très net de la réactivité particulière d'un CN.

Nous avons cherché à préciser encore ce point et nous avons étudié l'action du phosgène et du chlorure de nitrosyle sur les cyanures homogènes, ce qui nous a permis d'établir une nouvelle synthèse du carbonyl-ferrocyanure et du nitroprussiate. Mais, avant toute recherche dans cette voie, nous avons étudié sommairement l'action du chlore sur le ferrocyanure de sodium.

Dans ce but, nous soumettons quelques grammes de ferrocyanure déshydraté à l'action d'un courant lent de chlore sec à 200° au four électrique. Les produits de réaction sont conduits dans une ampoule refroidie par un mélange réfrigérant et s'y condensent. (Fig. 17.)

Par ce traitement, on obtient rapidement du paracyanogène qui se dépose dans les parties chaudes du tube

(1) Hyde. J. Am. Soc. 19, 23 (1896).
(2) Muller. CR. 126, 1421 (1898). — Bl. (3), 21, 472 (1903).

et sur la masse de ferrocyanure résiduaire, et du chlorure de cyanogène polymérisé $(CN\,Cl)^3$ qui se condense dans l'ampoule. Dans ces conditions on n'observe pas la formation de chlorure de cyanogène CN Cl. Cette expérience établit que le chlore décompose facilement le ferrocyanure et ceci nous oblige à conduire l'action du phosgène à température assez basse pour éviter toute perturbation

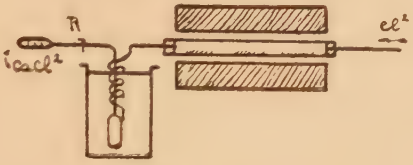


Fig. 17.

due au chlore provenant de la dissociation thermique de $CO\,Cl^2$; tablant sur ces observations, nous avons opéré de la façon suivante.

Action du Phosgène sur le Ferrocyanure.

Nous traitons 5 grammes de ferrocyanure de sodium par 3 et 5 cc de phosgène (1) en tube scellé à 100 — 120° pendant quatre-vingts heures environ. Après ce temps, le tube est ouvert et purgé de l'excès de phosgène, par un courant d'air. Il reste une masse bleue qui contient du

(1) Note. — Nous préparons facilement le phosgène par action de l'oléum à 60 % sur le tétrachlorure de carbone à l'ébullition : le phosgène, séparé des vapeurs de tétrachlorure de carbone dans une colonne à rectification, est condensé dans un serpentin refroidi par un mélange réfrigérent et recueilli dans les ampoules que l'on scelle (Schützenberger CR. 69, 352 (1869). — (Armstrong B. (3), 730 (1870).

carbonyl-ferrocyanure puisque, chauffée à l'abri de l'air, elle dégage de l'oxyde de carbone que l'on peut doser :

Poids de substance traité	1,3742 gr.
Volume de CO recueilli	1,8 cc.
% de carbonyl-ferrocyanure	1,65 %

Nous avons même pu séparer le complexe carbonylé par la méthode préconisée par Müller (1) qui consiste à reprendre la masse par l'eau et à précipiter par le chlorure ferrique la totalité des cyanures complexes ; le précipité bleu, filtre et lavé, est dédoublé par le carbonate de potassium à chaud ; on filtre l'hydroxyde de fer formé, on acidifie le filtrat par l'acide acétique et l'on ajoute de l'acétate de plomb qui précipite l'excès de ferrocyanure, alors que le carbonyl-ferrocyanure de plomb reste en solution ; on sépare le précipité et on sature le filtrat avec l'hydrogène sulfuré : on filtre Pb S formé et après avoir concentré la solution sous vide, on y ajoute de l'alcool. Il précipite un produit jaune qui donne un précipité bleu abondant avec le chlorure ferrique et un précipité blanc soluble dans l'acide acétique avec un sel de plomb, qui dégage de l'oxyde de carbone par décomposition thermique et qui, par suite, correspond bien au carbonyl-ferro-pentacyanure décrit par Müller, Manchot et Woringer.

La réaction que nous avons réalisée peut être représentée par la formule :

$$K^4Fe(CN)^6 + COCl^2 = K^3Fe(CN)^5CO + CN\,Cl + KCl$$

Mais la méthode, que du reste nous n'avons pas perfectionnée définitivement, ne donne qu'un très mauvais rendement.

(1) Muller. CR. 126, 1426 (1898).

Action du Phosgène sur le Nitroprussiate de Sodium.

Nous avons fait un essai identique en employant le nitroprussiate que l'on traite comme précédemment en tube scellé à 120° par le phosgène; mais l'altérabilité relativement grande du nitroso-ferri-pentacyanure ne permet pas d'obtenir des résultats très satisfaisants. Après traitement, on obtient une masse soluble dans l'eau mais qui, à côté des cyanures complexes, renferme encore le cation ferrique ; elle renferme également du nitroprussiate inchangé qu'on identifie par la coloration qu'il donne avec le sulfure de sodium après qu'on a séparé le sulfure de fer dû à $Fe^{\cdots}$. On peut mettre en évidence la présence de composé carbonylé en décomposant thermiquement le produit de réaction et en analysant les gaz dégagés ; ceci nous donne en effet :

pour 0,5300 gr. de produit traité

14 cc. NO
1,6 CO
7,4 N^2

(Les gaz étant recueillis sur la potasse caustique, nous n'avons pas tenu compte du cyanogène ou de l'anhydride carbonique également formés lors de cette décomposition.)

L'important est, du reste, de constater la présence d'oxyde de carbone. Toutefois cet essai est insuffisant pour conclure à la présence de carbonyl-ferrocyanure, puisque l'oxyde de carbone peut provenir de l'oxydation du cyanogène par l'oxyde azotique comme nous l'avons observé en étudiant la décomposition thermique du nitroprussiate.

Pour arriver à une conclusion certaine, nous avons traité le produit de réaction par l'amalgame de sodium et l'alcool éthylique dans le but de réduire le complexe nitrosylé; le produit résultant de ce traitement est séparé de l'alcool par évaporation à sec et décomposé thermiquement ; on constate dans ces conditions que l'on obtient :

pour 1,0224 gr. de produit traité

1,8 cc. CO
0, NO
0, N^2

C'est là la preuve que l'action du phosgène sur le nitroprussiate conduit aussi à la formation de carbonyl-ferrocyanure, mais les rendements sont si mauvais qu'il est difficile de faire une étude quantitative intéressante, et d'établir le mécanisme de cette transformation d'une façon détaillée.

Action du Chlore sur le Nitroprussiate.

Nous avons exposé précédemment comment nous avions été amenés à tenter la synthèse du nitroprussiate par action du chlorure de nitrosyle sur le ferrocyanure; mais, pour délimiter les conditions expérimentales de nos essais projetés, nous nous sommes proposé d'étudier d'abord l'action du chlore sur le nitroprussiate, ce qui, d'ailleurs, nous a permis d'observer un nouveau mode de décomposition de ce dernier.

Le nitroprussiate parfaitement déshydraté est chauffé à 200° environ au four électrique dans l'appareil décrit au début de ce chapitre (Fig. 17) et soumis à l'action

d'un courant lent de chlore sec. On constate, en tout premier lieu, la formation abondante de chlorure de cyanogène CNCl, qu'il est facile de condenser par un mélange réfrigérant sous forme d'un liquide incolore très mobile; par contre, on n'obtient que très peu de chlorure de cyanogène polymérisé $[CN\ Cl]^3$. Ce n'est qu'après quelque temps, et seulement comme deuxième effet, qu'on observe la formation de chlorure de nitrosyle qui se condense avec le chlorure de cyanogène déjà formé sans se mélanger avec lui. Le produit résiduaire de cette réaction renferme du nitroprussiate inchangé et un produit bleu insoluble duquel on peut encore séparer un peu de paracyanogène.

Il est remarquable de constater que, dans ce cas, c'est le cyanogène qui sort du complexe avant l'oxyde azotique, au contraire de ce qui se passe dans les autres décompositions du nitroprussiate.

De toute façon, cet essai nous montre que l'action du chlorure de nitrosyle sur le ferrocyanure doit être conduite à basse température, puisqu'au-dessus de 200° le nitroprussiate susceptible de se former serait facilement décomposé par l'agent de chloruration. (Notons toutefois que l'action du chlore n'est pas à redouter ici puisque, d'après Sudborough (1), ce n'est qu'à 700° que le chlorure de nitrosyle se dissocie.)

(1) Sudborough. Chem. News. 62, 307 (1890).

Action du Chlorure de Nitrosyle sur le Ferrocyanure de Sodium.

Nous basant sur les remarques précédentes, nous traitons le ferrocyanure parfaitement sec par le chlorure de nitrosyle (1) à 140°. L'appareil dans lequel nous opérons est constitué par un tube *T* chauffé au four électrique, dans lequel on place le ferrocyanure sec et finement pulvérisé; ce tube est relié à deux ampoules

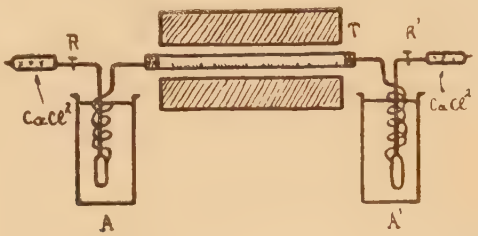


Fig. 18.

de condensation *A* et *A'* en communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire de robinets *R* et *R'* et de tubes à chlorure de calcium *t* et *t'*; le tout doit être évidemment rigoureusement sec (Fig. 18). On commence par condenser en *A* 2 gr. environ de chlorure de nitrosyle; on ferme alors le robinet *R;* on ouvre *R'* et l'on refroidit l'ampoule *A'* en même temps qu'on amène *A* à température ordinaire ; de ce fait, le chlorure de nitrosyle

1) Note. — Pour préparer le chlorure de nitrosyle nous faisons en premier le sulfate acide de nitrosyle $NOHSO^4$ par action de l'anhydride sulfureux sur l'acide nitrique fumant à 0° en présence d'un peu d'acide acétique glacial (Weber. J. Prackt. Ch. 85, 423 (1862). Le sulfate acide de nitrosyle filtré, essoré, lavé au chloroforme et séché sous vide est ensuite traité par le chlorure de sodium sec. Il distille le chlorure de nitrosyle qu'on condense dans un serpentin refroidi par un mélange réfrigérent et qu'on recueille dans des ampoules que l'on conserve scellées.

distillant de A en A' agit sur le ferrocyanure. Par des manœuvres analogues répétées, on fait passer le chlorure de nitrosyle de A' en A et réciproquement pendant deux heures environ. Après ce temps on laisse refroidir l'appareil et on le purge de tout le chlorure de nitrosyle en le balayant par un courant d'air.

Il reste après réaction un produit jaune qui ne présente aucune particule bleue, indice de décomposition poussée. Il est d'ailleurs entièrement soluble dans l'eau et donne avec les sulfures alcalins une forte réaction de nitroprussiate. Ceci confirme la mobilité particulière d'un CN du ferrocyanure qu'on peut remplacer par une molécule d'oxyde azotique et établit une nouvelle méthode de synthèse du nitroprussiate.

Il est de toute importance d'opérer à température relativement basse comme le laissaient entrevoir nos essais d'orientation. Nous avons pu constater en effet qu'en opérant à 180° nous obtenons un produit bleu-noir, très peu soluble dans l'eau et ne donnant qu'une très faible réaction de nitroprussiate, lequel doit être décomposé au moment de sa formation (1).

Le ferricyanure, dont la stabilité est moins grande que celle du ferrocyanure, ne permet pas de faire cette synthèse. En effet, il se décompose avec une telle facilité que, même à 140°, on n'obtient que des produits insolubles. Une très petite fraction du produit de réaction est soluble dans l'eau à chaud; cette solution contient du ferrocyanure, des sels de fer qui précipitent avec les sulfures alcalins, mais elle ne contient pas de nitroprussiate.

(1) Note. — On sait que le nitroprussiate commence à donner de l'oxyde azotique vers cette température. (Voir: Chapitre V.)

Action du Chlorure de Nitrosyle sur les Cyanures complexes du Cobalt.

Nous avons essayé de généraliser cette méthode en l'étendant au cas des cobalti- et colbato-cyanures de potassium (1) en nous plaçant dans les mêmes conditions que précédemment; nous espérions faire entrer une molécule d'oxyde azotique dans l'un ou l'autre de ces complexes. En fait, nous n'avons rien obtenu de semblable; les produits engagés dans la réaction sont d'une stabilité trop faible et sont décomposés lors de ce traitement relativement violent. Il reste en fin d'opération un produit de décomposition du cobalto- ou cobalti-cyanure qui, par addition de sulfure de sodium, donne un précipité de sulfure de cobalt sans aucune coloration comme on pourrait s'y attendre si on avait obtenu un nitroso-cobalti ou cobalto-pentacyanure. (2)

---

(1) Note. — Le cobaltocyanure de potassium $K^4Co(CN)^6$ est préparé d'après Deschant (Ann. Ch. Phy. (5), 24, 193 (1881) en ajoutant à une solution concentrée de chlorure de cobalt la quantité correspondante de cyanure de potassium; il faut maintenir la température au-dessous de 0°. La solution est traitée à froid par l'alcool qui précipite le cobaltocyanure. On filtre dans une atmosphère d'azote et on sèche le produit sous vide rapidement afin d'éviter toute oxydation. Le cobaltocyanure se présente sous forme de cristaux rouges hygroscopiques qu'il est bon d'utiliser immédiatement. Le cobalticyanure $K^3Co(CN)^6$ se fait en dissolvant le cyanure de cobalt dans une solution concentrée de cyanure de potassium et en faisant passer un courant d'air afin d'oxyder le cobaltocyanure formé. On concentre la solution et on précipite le produit par l'alcool sous forme de cristaux blancs ou légèrement jaunes qu'on sèche sous vide et qu'il est facile de conserver (Zwenger. Ann. 62, 162 (1847).

(2) Note. — Il était à présumer que l'oxyde azotique, lié dans un cyanure complexe de cobalt, présenterait une réaction qualitative analogue à celle du nitroprussiate avec du sulfure de sodium; cette aptitude réactionnelle particulière du groupement NO, semblant

Toutefois cette réaction colorée ne donnant pas toute garantie, nous avons vérifié plus directement qu'il ne se forme pas de tels complexes. En effet, nous avons fait la décomposition thermique des produits de réaction et nous n'avons, dans aucun cas, obtenu de l'oxyde azotique.

être en relation directe avec sa liaison complexe avec un atome métallique. L'expérience directe montre, en effet, que, lorsque l'oxyde azotique moléculaire agit sur une solution de sulfure alcalin, il ne se produit aucune coloration, mais seulement une réduction en oxyde azoteux N^2O. Nous avons essayé de voir si les cyanures complexes nitrosés du cobalt donnaient effectivement la même réaction que le nitroprussiate avec l'anion sulfure et nous avons expérimenté sur le nitroso-cobalto-pentacyanamine de Sand et Genssler (Ann. 329, 195 (1903). Or, on obtient un précipité de sulfure de cobalt, mais aucune coloration.

CONCLUSION

Par l'ensemble des données bibliographiques concernant le nitroprussiate, il est bien établi que l'aptitude réactionnelle de la molécule d'oxyde azotique a des caractères très particuliers. Nous avons rappelé dans l'introduction un grand nombre de réactions qui sont tout à fait caractéristiques à cet égard et bien différentes de celles que présente l'oxyde azotique moléculaire. Cette aptitude réactionnelle doit vraisemblablement être causée par la liaison de cette molécule dans le complexe.

Un des caractères très spécifiques de cette liaison est sa solidité surprenante tant vis-à-vis de la chaleur que vis-à-vis des agents d'oxydation en solution acide ou neutre. En effet, nous avons montré, au chapitre 5, que le nitroprussiate anhydre se décompose en cédant l'oxyde azotique seulement vers 200°. D'autre part, nous avons essayé de faire, en solution neutre ou acide, l'oxydation du nitroprussiate en employant des agents qui généralement transforment l'oxyde azotique moléculaire en acide nitrique ou nitrate ; nous avons constaté que, même en présence de catalyseurs ordinairement actifs dans les réactions d'oxydation, il n'y a pas de transformation notable et correspondant à la teneur en oxyde azotique du complexe ; nous avons opéré avec le permanganate, à température ordinaire ou à 60°, en employant, soit l'acide vanadique, soit le nitrate de

Cerium, en solution neutre ou en solution acidifiée par l'acide sulfurique ; les absorptions de permanganate sont variables mais toujours faibles et sans rapport avec la quantité d'oxyde azotique présente dans le poids de nitroprussiate employé. On peut donc en conclure que la molécule d'oxyde azotique, engagée dans un complexe ferricyané, a perdu dans une large mesure son aptitude réactionnelle vis-à-vis des oxydants.

Nous avons tout d'abord cherché à caractériser l'effet particulier de la liaison de l'oxyde azotique du nitroprussiate en étudiant sa réduction électrolytique. On pouvait penser que son aptitude réactionnelle permettrait d'obtenir des produits de réduction comparables à ceux qui se rencontrent au cours de la réduction électrolytique des dérivés nitrés aromatiques et qui sont notablement différents de ceux qui sont obtenus, en réduisant l'azote nitrique sous forme de ses combinaisons minérales.

L'étude de ce point, développée au chapitre III de ce travail, montre qu'au cours de la réduction en milieu alcalin, l'oxyde azotique est réduit facilement tout en restant partie intégrante du complexe. Les produits caractérisés avec certitude ont été le nitroso-ferro-pentacyanure comme premier stade, l'amino-ferro-pentacyanure et l'aquo-ferro-pentacyanure. En outre, il est vraisemblable que d'autres réaactions ont lieu au cours de l'électrolyse et qu'elles dépendent de l'activité catalytique du métal de la cathode; cet effet secondaire se manifeste tout particulièrement avec une cathode en zinc.

Le résultat pratique de cette recherche a été de donner une nouvelle méthode de préparation de la série des cyanures complexes hétérogènes du fer et principalement

de l'aquo-ferro-pentacyanure dont l'obtention, par voie chimique, est particulièrement délicate.

Nous tenons encore à souligner ici que l'analogie envisagée, entre le nitroprussiate et les dérivés nitrés aromatiques, n'avait été utilisée que comme hypothèse. En effet, il est évident que l'état de valence de l'azote, si on se place au point de vue de la théorie habituelle, ou son état de coordination si on se place au point de vue de la théorie de la valence généralisée, ne sont nullement les mêmes dans ces deux sortes de composés. Cependant les travaux de Cambi avaient établi nettement que la liaison entre le fer et l'oxyde azotique, dans le nitroprussiate, se manifestait dans le spectre des solutions aqueuses par une absorption assez intense entre 3.400 et 2.500 Å ; par comparaison avec les spectres des cyanures homogènes et hétérogènes homologues, l'auteur conclut à une très forte sollicitation de l'oxyde azotique par l'atome de fer.

La relation entre le mode de liaison et l'aptitude réactionnelle d'une molécule ou d'un groupement atomique faisant partie d'un complexe, est une question de grande importance pour l'explication des phénomènes de catalyse. Le nombre de cas étudiés où l'on peut suivre nettement l'effet de la liaison complexe sur l'orientation de la réaction est encore très petit et c'est pourquoi nous tenons à signaler que nous avons observé que la réaction qualitative indiquée par Hofmann (1), pour identifier l'aminoprussiate par transformation en nitroprussiate,

(1) Hofmann. Ann. 312, 21 (1900).

est quantitative (1); on a là un exemple de réaction orientée par la nature de la liaison de la molécule d'ammoniac au noyau du complexe lequel s'oxyde en oxyde azotique sous l'action de l'hypobromite, dans ce cas, et non en azote, comme dans le cas où il se trouve à l'état libre.

Les réactions observées, au cours de l'électrolyse, nous ont engagé à étudier les caractères généraux de la configuration des cyanures hétérogènes. Nous avons cherché à voir s'il était possible de préparer des cyanures complexes du fer possédant l'indice de coordination 6, mais renfermant, dans le noyau, plus de deux sortes de molécules différentes. Cette question présentait un double intérêt, à savoir, d'abord l'enrichissement de la série des cyanures du fer et, d'autre part, l'extension de la série des complexes présentant la stéréoisomérie, nous avions espéré parvenir à ces produits en essayant de préparer des cyanures nitroso-carbonylés par hydrolyse de l'anion CN' par l'acide sulfurique concentré à une température inférieure à celle correspondant à la libération de l'oxyde azotique. Malheureusement, même en faisant varier notablement les conditions d'hydrolyse, on ne parvient à aucun résultat; ou bien le sel de départ est complètement détruit, ou l'on retombe sur un cyanure homogène hexacoordonné.

L'ensemble de nos recherches nous a fait constater d'une façon tout à fait régulière combien était pratiquement inévitable le retour à la forme homogène hexa-

(1) Perret et Gislon. Communication à la Soc. Chim. de France, 4 décembre 1929.

coordonnée chaque fois que l'on soumet les cyanures hétérogènes à des sollicitations d'ordre chimique ou thermique. Ceci vérifie bien la règle expérimentale que laisse prévoir la stabilité maximum pour la structure la plus symétrique.

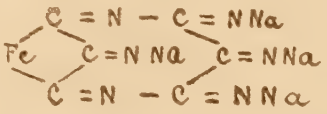
D'autre part, les connaissances actuelles sur les cyanures des métaux lourds assignent au fer une place particulière puisqu'il semble ne donner que des cyanures-complexes hexacoordonnés: il est bien connu par exemple que le nickel et le cobalt présentent, en plus de la valeur de coordination 6, les valeurs 4 et même 3. Les théories actuelles sur la formation de ces sels laissent prévoir pour le fer les mêmes possibilités. Nos recherches bibliographiques nous ont donné un résultat isolé (1) attribuant au fer le nombre de coordination 4. Nous avons repris cette étude, surpris de voir se former un cyanure de fer tétracoordonné $Na^2Fe(CN)^4$ sous l'action de la haute température, car on doit les supposer très vraisemblablement peu stables puisque correspondant à une forme de symétrie plus faible que les cyanures hexacoordonnés. Nos recherches expérimentales résumées au chapitre V nous permettent de conclure qu'il ne se forme pas dans ces conditions: la couleur chamois particulière de ce produit, signalée par Etard et Bémont, ne permet pas d'affirmer que le produit n'appartient pas à la classe des cyanures hexacoordonnés puisque nous avons encore pu constater que le bleu de Prusse perd sa couleur par le chauffage dans le vide. D'autre part, en solution aqueuse, ils ont échappé à toutes les investigations.

(1) Etard et Bémont. CR. 99, 1024 (1884).

Les résultats de nos expériences et l'ensemble des données bibliographiques citées au cours de notre travail nous conduisent à considérer les différents représentants connus des cyanures hétérogènes du fer comme étant des combinaisons dont la construction n'est que conditionnée par les valences de coordination. Les différentes molécules ou anions susceptibles d'être sollicités par une liaison coordinative sont: l'oxyde azotique, l'oxyde de carbone, l'ammoniac et les amines aromatiques, l'eau, les anions sulfite, arsénite, cyanure. Toutes ces molécules ou groupements atomiques présentent une structure dipolaire ou tout au moins la possibilité de former des complexes avec facilité.

Nous pensons qu'il y ait lieu de renoncer définitivement aux formules développées inspirées de la chimie organique utilisées parfois pour représenter les complexes cyanurés du fer (1). Elles présentent le grand défaut de ne laisser prévoir aucune réaction chimique caractéristique des cyanures hétérogènes et, en outre, elles conduisent à l'attribution de valences peu vraisemblables aux atomes des molécules faisant partie intégrante de la chaîne carbonée. A titre documentaire, nous indiquerons quelques exemples de formules proposées plus récemment par Denigès (2) :

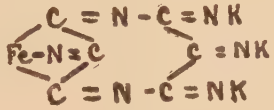
a) Ferrocyanure de sodium :



(1) Friedel. Cours de chimie organique. Faculté des Sciences, Paris (1886).

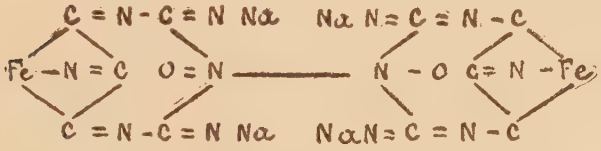
(2) Denigès. Bul. (4), 19, 80 (1918).

b) Ferricyanure de potassium :



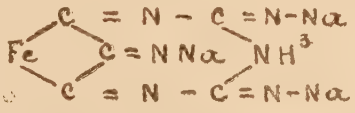
Ces deux formules sont peu vraisemblables; en effet, il y a désaccord entre la stabilité des produits envisagés et l'hétérogénéité de la chaîne carbonée et la liaison singulière de l'atome de fer.

c) Nitroprussiate :



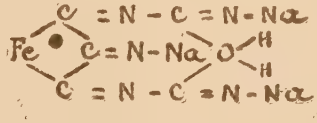
formule peu vraisemblable en ce sens qu'elle affecte l'azote de l'oxyde azotique de la valence 5 et qu'elle attribue au nitroprussiate une formule bimoléculaire qu'aucune propriété de ce sel ne justifie.

d) Amino-ferro-pentacyanure de sodium :



Cette formule est encore douteuse puisqu'elle attribue à l'azote de l'ammoniac la valence 5.

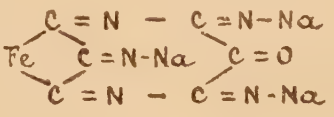
e) Aquo-ferro-pentacyanure de sodium :



ceci fait du composé envisagé un dérivé d'oxonium peu vraisemblable.

En outre, nous avons dit avec quelle facilité ces produits se décomposaient pour redonner des complexes hexacoordonnés. Or ces formules font prévoir une décomposition conduisant à des dérivés tétracyanés, ce qui n'est pas justifié.

f) Carbonyl-ferro-pentacyanure de sodium :



Cette formule est également à rejeter puisqu'elle fait du carbonyl-ferro-pentacyanure une véritable cétone. Or il n'en a aucune propriété ; il ne se réduit pas et ne donne pas d'hydrazone ni d'oxyme.

Notons enfin que toutes ces formules ne mettent pas en évidence les réactions de substitution qui permettent de passer si facilement d'un de ces complexes hétérogènes à l'autre et elles deviennent de ce fait si insuffisantes qu'elles nous paraissent d'une utilité restreinte que limite encore leur complexité.

Il nous semble incontestablement préférable, pour accorder la forme de structure avec les réactions présentées par ces substances, de faire rentrer toutes les combinaisons de ce type dans la classe des combinaisons à liaisons de coordination. Nous voyons un argument important en faveur de cette manière de voir dans la tendance régulière à reprendre la forme hexacyanée homogène, lors de la dégradation de tous les cyanures complexes hétérogènes.

Cette représentation peut expliquer, en outre, d'une part la possibilité d'existence des édifices moléculaires présentés par les complexes hétérogènes, et, d'autre part, les réactions auxquelles peuvent participer les groupements particuliers de ces composés, telles que la réduction électrolytique de l'oxyde azotique du nitroprussiate, l'oxydation de l'ammoniac de l'aminosel et le comportement du groupement CN, vis-à-vis des alcalis caustiques et enfin les nombreuses réactions de substitution déjà citées.

Toutefois, les six substituants de l'anion ne paraissent pas identiques; une seule des six liaisons laisse la possibilité de faire entrer en réaction le groupement ou la molécule qu'elle relie à l'atome central. C'est ainsi qu'il est impossible d'hydrolyser plus d'un CN du ferrocyanure par l'acide sulfurique en conservant l'intégrité du noyau, et que cette hydrolyse devient même impossible si l'on a affaire à un complexe déjà hétérogène puisque nous avons pu montrer que, partant du nitroprussiate, on ne peut obtenir le nitroso-carbonyyl-ferro-tétracyanure correspondant. Nous avons fondé encore cette affirmation de l'aptitude réactionnelle particulière d'un des 6 CN du ferrocyanure par l'étude de l'action du phosgène et du chlorure de nitrosyle sur ce complexe homogène. Nous avons montré par là qu'un des 6 CN peut être remplacé par une molécule d'oxyde azotique ou d'oxyde de carbone et nous avons ainsi établi une nouvelle méthode de synthèse du carbonyl-ferrocyanure et du nitroprussiate.

Un troisième point de notre travail montre que les cyanures complexes possèdent encore le pouvoir de

former des complexes de second ordre avec diverses substances organiques et, entre autre, avec l'hexaméthylènetétramine. Cette propriété dépend de l'anion complexe et de la densité électrostatique de l'espace où les cations sont disposés; elle n'est pas fonction uniquement de la nature hétérogène du noyau et appartient également aux complexes homogènes. Nous avons pu isoler un certain nombre de ces combinaisons dont nous avons confirmé la constitution par la mesure de la conductivité de leurs solutions aqueuses, ce qui nous permet de les représenter par les formules :

$Na^2Fe(CN)^5NO$	2	$C^6H^{12}N^4$	6 H^2O
$K^3Fe(CN)^6$	2	$C^6H^{12}N^4$	3 H^2O
$Na^3Fe(CN)^6$	2	$C^6H^{12}N^4$	4,5 H^2O
$Li^3Fe(CN)^6$	2	$C^6H^{12}N^4$	4 H^2O
$Li^4Fe(CN)^6$	2	$C^6H^{12}N^4$	2,5 H^2O

Les ferrocyanures de sodium, de potassium et d'ammonium ne donnent pas de composés semblables. En outre, l'étude des ferrocyanures alcalino-ammoniacaux nous a permis d'obtenir des ferrocyanures d'ammonium, de sodium et d'hexaméthylènetétramine.

Tels sont les résultats expérimentaux les plus importants qu'apporte ce travail qui comprend en résumé :

1° *a*) L'élaboration de deux méthodes de dosage du nitroprussiate en présence de cyanures complexes homogènes et hétérogènes ;

b) La constatation d'une réaction secondaire perturbant l'oxydation quantitative de l'hydrazine par le ferricyanure ;

2° L'étude de la réduction électrolytique du nitropruss-

siate et la mise au point de nouvelles méthodes de préparation du nitroso-ferro-pentacyanure de l'amino- et de l'aquoprussiate.

3° L'analyse des complexes de second ordre que donnent le nitroprussiate, les ferricyanures et ferrocyanures avec l'hexaméthylènetétramine.

4° L'étude de la décomposition thermique du nitroprussiate et des ferricyanures et la discussion des résultats d'Etard et Bémont quant à l'existence d'un ferrotétracyanure.

5° L'étude de l'action de l'acide sulfurique et d'un mélange nitrant sur le nitroprussiate.

6° L'action du phosgène et du chlorure de nitrosyle sur le ferrocyanure et l'établissement d'une nouvelle méthode de synthèse du carbonyl-ferrocyanure et du nitroprussiate.

7° Et enfin quelques considérations théoriques sur la constitution des cyanures complexes hétérogènes basées sur les résultats expérimentaux précédents.

TABLE DES MATIÈRES

		Pages.
Introduction.		9
Chapitre I. —	Méthodes Analytiques.	
	Analyse Qualitative.	27
	Dosage du Nitroprussiate I.	28
	Analyse d'un mélange de Nitro et Aminoprussiate.	33
	Dosage du Nitroprussiate II.	34
	Essais de dosage gazométrique du Nitroprussiate.	36
Chapitre II. —	Réduction Electrolytique du Nitroprussiate..	
	Généralités.	42
	Mode opératoire.	47
	Etudes du Rendement Electrolytique.	49
	Marche de la Réduction.	57
	Préparation du Nitroso-ferro-pentacyanure de Sodium.	63
	Préparation de l'Aminoprussiate.	64
	Préparation de l'Aquoprussiate.	67
Chapitre III. —	Complexes secondaires d'Hexaméthylènetétramine et de Cyanures complexes.	
	Nitroprussiate. — Hexaméthylènetétramine..	71
	Ferricyanure de Potassium. — Hexa.	81
	Ferricyanure de Sodium. — Hexa.	85
	Ferricyanure de Lithium. — Hexa.	86
	Ferrocyanures de Sodium et de Potassium..	87
	Ferrocyanure de Lithium.	88
	Ferrocyanure d'Ammonium et Alcalino-ammoniacaux.	89
Chapitre IV. —	Action de l'acide Sulfurique sur le Nitroprussiate.	101
	Action du mélange Sulfonitrique sur le Nitroprussiate.	103

Pages.

CHAPITRE V. — Décomposition thermique du Nitroprussiate..
Généralités. 111
Partie expérimentale. 114
Décomposition thermique du Ferrocyanure.. 125
Décomposition thermique du Ferricyanure.. 127
Action catalytique des Cyanures complexes sur la Polymérisation du Cyanogène..... 135
CHAPITRE VI. — Action du Phosgène et du Chlorure de Nitrosyle sur les Cyanures complexes..... .
Action du Chlore sur le Ferrocyanure..... 140
Action du Phosgène sur le Ferrocyanure. — Synthèse du Carbonylferrocyanure..... 141
Action du Phosgène sur le Nitroprussiate.... 143
Action du Chlore sur le Nitroprussiate..... 144
Action du Chlorure de nitrosyle sur le Ferrocyanure. — Synthèse du Nitroprussiate... 146
Action du Chlorure de nitrosyle sur les Cobaltos et Cobalticyanures. 148

CONCLUSION. 151

76602 — Imprimeries Réunies, 23-35, rue Rachais, Lyon.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Colorants naturels des Fleurs

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 24 Février 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 25 Février 1931.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

CHR. PFISTER.